NEUERE MOLEKÜLPHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN AM 1.3-DICHLORPROPIN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Georg Friedrich Kremer
aus Stuttgart

1978

NEUERE MOLEKÜLPHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN AM 1.3-DICHLORPROPIN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Georg Friedrich Kremer
aus Stuttgart

1978

Tag der mündlichen Prüfung: 3. 11. 1978

Dekan:	Prof. Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Zeil
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. V. Hoffmann

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Offsetdruck Spengler
Lessingstraße 4 · 7401 Neustetten 1
Telefon (07472) 22145

meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536519_0074

Herrn Prof. Dr. W. Zeil danke ich für die Themenstellung und für sein stetes Interesse an den Strukturberechnungen.

Inhaltsverzeichnis Seite

Abstract	3
Problemstellung	5
Darstellung des 1.3-Dichlorpropin-3D	6
Rotationsspektren	10
Strukturbestimmung	14
Schwingungsspektrum und Normalkoordinatenanalyse	23
Diskussion	34
Tabellenanhang	
Fortrat Diagramm eines Q-Zweiges	35
Ergebnisse: VT 28 HD 35/35	36
Beiträge zur Frequenz HD 35/35	40
Liste der aufgespaltenen Rotationsübergänge HD 35/35	44
Ergebnisse: VT 28 HD 35/37 Acetylen	53
Ergebnisse: VT 28 HD 35/37 Methyl	55
Ergebnisse: VT 28 HD 35/35 1. Schwingung	57
Weitere Spezies, Teilzuordnung	60
Tabelle der Korrelationen der Strukturparameter	62
Kraitchman-Ortslagen	63
Verwendete Rechenprogramme	64
Literaturverzeichnis	65
Lebenslauf	66

A B S T R A C T

Kremer, Georg Friedrich:

Neuere molekülphysikalische Untersuchungen am 1.3-Dichlorpropin

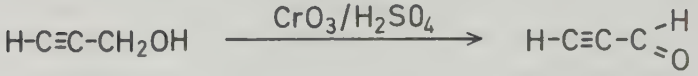
Es wird eine Synthese zur Darstellung des asymmetrisch mit Deuterium substituierten 1.3-Dichlorpropin beschrieben. Mit diesem Molekül werden Mikrowellen-Absorptionsversuche unternommen, welche zur Zuordnung von vier verschiedenen Spezies führen: $^{35}Cl—^{12}C\equiv^{12}C—^{12}CHD—^{35}Cl$, $^{37}Cl—C\equiv C—CHD—^{35}Cl$, $^{35}Cl—C\equiv C—CHD—^{37}Cl$ jeweils im Schwingungsgrundzustand sowie im ersten angeregten Schwingungszustand die Spezies $^{35}Cl-C\equiv C-CHD-^{35}Cl$.
Mit den gewonnenen Rotationskonstanten sowie den Literaturwerten wird eine Struktur berechnet. Es wird eine Abweichung von 0.8° von der Linearität in der Kette C≡C-C gefunden, welche als Resultierende aus der asymmetrischen Nullpunktsschwingung bei der r_o-Strukturbestimmung gedeutet wird. Das Schwingungsspektrum im IR, FIR und Raman wird angegeben. Das entwickelte Kraftfeld gibt die Schwingungsfrequenzen und die Zentrifugalverzerrungsparameter gut wieder.

Problemstellung

Es gibt Moleküle, bei denen die Linearität ohne Zweifel sicher ist, z.B. Acetylen H-C≡C-H oder auch Chloracetylen Cl-C≡C-H. Bei diesen Molekülen liegt C_∞ -Symmetrie vor. Die Verteilung der Elektronen um das lineare Gerüst ist radialsymmetrisch. C_3-Symmetrie ist sicher der Fall bei Molekülen vom Typ des 1-Cl-Propin $Cl-C\equiv C-CH_3$.
Was geschieht nun bei einem Molekül der Form $X-C\equiv C-CH_2Y$? Eine Reduzierung der Symmetrie auf C_s bewirkt, daß die Verteilung der Elektronen der Dreifachbindung nicht mehr radialsymmetrisch ist. Die Störung sollte umso stärker sein, je mehr die Substituenten X und Y die Dreifachbindung durch ihre Elektronegativität verzerren können. Für den Kreisel $-CH_2Y$ wird mit schwerer werdendem Y die Abweichung von der C_3-Symmetrie von $-CH_3$ über $-CH_2D$ zu $-CH_2F$ und $-CH_2Cl$ zur C_s-Symmetrie immer deutlicher.
Am 1-Cl,3-F-Propin wurden mit Mikrowellen rotationsspektroskopische Untersuchungen gemacht, welche wegen der nur schlecht zugänglichen Substanz noch nicht beendet werden konnten. Am leichter zugänglichen Dichlorpropin wurden Elektronenbeugungsuntersuchungen und Mikrowellenuntersuchungen[3)4)] durchgeführt, deren Ergebnisse nicht konsistent sind. Die zur Verfügung stehende Information aus den Mikrowellenuntersuchungen des 1.3-Dichlorpropin erlaubt keine Aussagen über die Verhältnisse in der langen Kette. Hierzu ist weitere unabhängige Information nötig, am besten wäre die Untersuchung der ^{13}C-Spezies. Diese sind leider aus dem Mikrowellenspektrum in der natürlichen Häufigkeit nicht zugänglich. Da es möglich geworden war, eine eindeutige Deuterierung des 1.3-Dichlorpropin durchzuführen, erschien es sinnvoll, mit dem 1.3-Dichlorpropin-3D zu weiteren Aussagen zu gelangen.

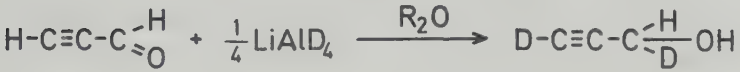
Darstellung des 1.3-Dichlorpropin-3D

Die Synthese des Cl-C≡C-CHDCl gelingt mit recht guter Ausbeute nach folgendem Schema:
1. Käuflicher Propargylalkohol wird zu Propinal oxidiert[5].



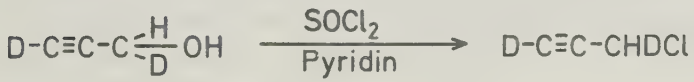
In einem 2-Liter Vierhalskolben mit Rührer, Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und kurzem Rückflusskühler werden 240 ml einer 33%-igen Lösung von Propargylalkohol, 1.4 mol, in Wasser mit 220 ml 40%-iger Schwefelsäure bei 0°C vermischt. Innerhalb von 2 Stunden läßt man eine Lösung von 140 g technischer Chromsäure in 300 ml 30%-iger Schwefelsäure zutropfen. Die Temperatur der Reaktionslösung soll dabei unter 0°C bleiben. Der Aldehyd wird durch einen starken Luftstrom aus der Reaktionslösung entfernt. Der Rückflusskühler hat dabei nur die Funktion eines Prallabscheiders von Flüssigkeitsspritzern aus dem Gasstrom. Das Produkt wird in mehreren hintereinandergeschalteten Kühlfallen kondensiert. Während des Zutropfens der Chromschwefelsäure hält man bei 30 bis 40 torr Unterdruck, nach dem Zutropfen erwärmt man auf 30°C und destilliert im Wasserstrahlvakuum den restlichen Aldehyd über. Zur Trennung von mit übergegangenem Wasser läßt man den Inhalt der Kühlfallen langsam auftauen. Bei 0°C löst sich der Aldehyd nur wenig im Wasser. Das Wasser wird ausgefroren, der Aldehyd dekantiert. Anschließend wird rektifiziert. Man erhält 35 g, 0.65 mol, vom Siedepunkt 54°C, entsprechend 45 % Ausbeute.

2. Mit Lithiumaluminiumdeuterid wird der Aldehyd zum Alkohol reduziert[6].



In eine Lösung von 4.2 g, 0.1 mol, $LiAlD_4$, in 200 ml Diäthyläther unter Argon als Schutzgas werden bei Eiskühlung 22 g, 0.4 mol, Propargylaldehyd in 100 ml Diäthyläther in einer Stunde getropft. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird mit 52 g D_2O der Alkohol freigesetzt. Darauf werden 50 ml 10%-ige Schwefelsäure zugegeben, um eine klare Lösung zu erhalten. Dann wird die wässrige Phase schnell dreimal mit je 50 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit konzentrierter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 12 Std. getrocknet. Der Äther wird abgezogen. Der rote Rückstand wird fraktioniert. Es werden 8 g, 0.14 mol, Propargylalkohol, Siedepunkt 56-57°C entsprechend 28 % Ausbeute erhalten.

3. Mit Thionylchlorid wird der Alkohol chloriert[7].



In einem 1-Liter Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Innenthermometer werden 18.5 g Thionylchlorid vorgelegt. Das Thionylchlorid sei frisch über Leinöl und Chinolin destilliert. Zur Sicherheit gegen Propargylchlorid-Explosionen gibt man 2-3 ml Diäthyläther

als Dampfpolster zu. Aus dem Tropftrichter wird eine abgekühlte Mischung aus 8g rohem Propargylalkohol und 11.4g Pyridin zugetropft. Die Temperatur in der Lösung soll unter 40°C bleiben. Gleich nach Beendigung der Zugabe des Alkohols wird schnell destilliert bis 130°C Blasentemperatur. In die Vorlage wird etwas Wasser gegeben, um übergehende HCl zu binden. Das Destillat wird solange mit konz. $NaHCO_3$-Lösung versetzt, bis keine saure Lösung mehr eintritt. Dann wird mit Diäthyläther extrahiert, über $CaCl_2$ getrocknet und rektifiziert. Es werden 4g, 0.02 mol, Rohprodukt des Propargylchlorid mit Siedepunkt über 56°C erhalten.

4. Über di Grignard-Verbindung wird der Acetylen-Wasserstoff mit Chlor ausgetauscht[8].

4a. Darstellung des Grignard-Reagenz.

Die Formulierung der Grignard-Reaktionsgleichungen wird unter Berücksichtigung der unsicheren "Struktur" der THF-Grignardverbindungen bzw. der quantitativ nicht bekannten Gleichgewichte rein qualitativ dargestellt.

$$2\ CH_3CH_2Cl + 2\ Mg \xrightarrow{THF} (CH_3CH_2MgCl)_2$$

In 400 ml über Natrium destilliertem THF werden 13.2g, 0.54 mol, Magnesium-Späne suspendiert. Unter Rückfluss wird Äthylchlorid aus der Druckflasche eingeleitet. Der Grignard wird notfalls mit etwas Chlorgas initiiert. Es wird solange Äthylchlorid in die siedende Lösung eingeleitet, bis keine Magnesium-Späne mehr übrig sind. Die Lösung wird schmutzig trüb und dunkel.

4b. Darstellung der Grignard-Verbindung.

$$(CH_3CH_2)_2Mg + D\text{-}C\equiv C\text{-}CHDCl \xrightarrow{THF} CH_3CH_2MgC\equiv C\text{-}CHDCl$$

Bei 0°C wird in die frisch hergestellte Lösung der Grignard-Reagenz Äthylmagnesiumchlorid eine verdünnte Lösung von 37 g, 0.5 mol, in 100 ml THF langsam zugetropft.

4c. Spaltung der Grignard-Verbindung mit Chlor.

Bei -35°C wird in die oben frisch hergestellte Lösung langsam Chlor eingeleitet. 23 ml flüssiges Chlor bei -35°C entsprechen etwas mehr als ein Mol und reichen für den Ansatz aus. Das Chlor sollte HCl-frei sein. Einfaches Durchleiten durch einen Trockenturm mit CaO-Gries genügt. Nach 15 Stunden wird rasch vom festen Rückstand abdestilliert, bei bis zu 150°C Blasentemperatur und Rotationspumpenvakuum. Das Destillat wird unter erhöhten Sicherheitsvorkehrungen gegen Explosionen rektifiziert. Die Ausbeute schwankte beträchtlich von 20 bis 28 g Dichlorpropin vom Siedepunkt 98°C. Dies entspricht einer Ausbeute von 30 bis 60 %. Das Produkt wurde von Frau M. Wagner am präparativen Gaschromatographen Modell APG 402 HUB, HP mit einer 2 m langen SE 30 Silikongummi-Metallsäule, Packung 20 % Chromosorb P gereinigt. Die gereinigte Substanz hielt sich ohne Verfärbung über ein Jahr in der Tiefkühltruhe.

Rotationsspektren

Das Mikrowellenspektrum des 1.3-Dichlorpropin-HD wurde im Bereich 8000 MHz bis 37000 MHz untersucht. Die Rotationsübergänge wurden mit der im Arbeitskreis Zeil entwickelten und schon oft beschriebenen Apparatur vermessen[9)10)11)]. Die Starkzelle war auf -50°C gekühlt, um die Intensität der Schwingungsspezies zu erniedrigen. Das Starkfeld lag meistens bei 1200 V/cm. Je nach Typ des Rotationsübergangs wurden Felder bis zu 3000 V/cm angewandt. Die Rotationsspektren wurden wie üblich ausgewertet. Bei Singuletts wird ohne weiteres die Spitze bzw. der Schnittpunkt der Tangenten an den Seitenhalbierenden als Schwerpunktsfrequenz gewertet. Bei beobachteten Aufspaltungen wird zusätzlich mit der vorausberechneten Aufspaltung nach VTQZ verglichen und dann daraus eine gemittelte Nullpunktsfrequenz gebildet.
Die Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungsparameter werden im Rechenprogramm VT 28 mit der Gauss-Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. In diesem Programm werden die zugeordneten Rotationsübergänge mit ihrer gemessenen Übergangsfrequenz mit den nach der modifizierten Watson-Formel[12)13)14)] berechneten verglichen und die Konstanten entsprechend angepasst. Grundlage der Auswertung ist folgender Ansatz:

$$\begin{aligned}\tilde{H} = {} & A\tilde{P}_z^2 + B\tilde{P}_x^2 + C\tilde{P}_y^2 \\ & + \Delta_J\tilde{P}^4 - \Delta_{JK}\tilde{P}^2\tilde{P}_z^2 - \Delta_K\tilde{P}^4 \\ & - 2\,\delta_J\tilde{P}^2(\tilde{P}_x^2 - \tilde{P}_y^2) \\ & - \delta_K(\tilde{P}_z^2\,(\tilde{P}_x^2 - \tilde{P}_y^2) + (\tilde{P}_x^2 - \tilde{P}_y^2)\,\tilde{P}_z^2)\end{aligned}$$

Die Zentrifugalverzerrung wird im effektiven Hamilton-Operator nicht als Störung behandelt. Die Matrix wird für

den gesamten Operator aufgestellt, dann wird diagonalisiert. Die Rechnung bis zur Ordnung 4 liefert gut bestimmte Konstanten bei der gewählten Auswahl vermessener Rotationsübergänge.
Für die Normalspezies des Dichlorpropin-HH und die beiden ^{35}Cl - ^{37}Cl - Kombinationen gibt Günther[3] eine Zuordnung an. Die hieraus von ihm gewonnene Struktur wurde zur Vorausrechnung für das Dichlorpropin-HD benutzt. Der Fehler für die Hauptspezies Dichlorpropin-HD-^{35}Cl-^{35}Cl betrug in der Rotationskonstanten A etwa 75 MHz.
Ebenfalls von Günther stammt das Rechenprogramm QAZK um die Quadrupolaufspaltung durch zwei verschiedene Quadrupole vorauszurechnen. Die Zusatzenergie durch die Kopplung der beiden Quadrupolkerne wird als Störung in den Hamilton - Operator eingeführt. Es erwies sich als ausreichend, die Störung durch die beiden Quadrupolkerne nacheinander zu berücksichtigen. Von Gebhardt stammt eine Modifikation des Rechenprogramms QAZK mit dem Vorausrechnungsprogramm VT 16, das Rechenprogramm VTQZ. Mit diesem Rechenprogramm und den in der Arbeit von Günther bestimmten Quadrupolkopplungskonstanten gelang es recht gut, einen Q-Zweig wegen des charakteristischen Aufspaltungsbildes zuzuordnen.
Insgesamt wurden vier Spezies zugeordnet:

Dichlorpropin-HD-35-35 (HD35-35)
Dichlorpropin-HD-^{37}Cl-Acetylen (HD-37A)
Dichlorpropin-HD-^{37}Cl-Methyl (HD-37M)
Dichlorpropin-HD-35-35 1.Schwingung (HD-Sch)

Bei der Schwingung handelt es sich um die niederste angeregte Schwingung der Hauptspezies (HD-35-35).
Für die gleichen Spezies gibt Günther ebenfalls eine Zuordnung an. Weitere Schwingungen sowie ^{13}C - Spezies wurden gesucht, konnten jedoch wegen des sehr dichten Rotationsspektrums nicht zugeordnet werden. Für drei weitere Spezies wurden R-Zweig Linien gefunden. Es handelt sich

vermutlich um Schwingungen. Die Übergangsfrequenzen werden im Anhang tabellarisch mit der Zuordnung angegeben. Es gelang nie, zugehörige Q-Zweig Linien zuzuordnen. Zumindest für die Q-Zweig Linien der ersten Oberschwingung der Grundschwingung bei 89 cm^{-1} wird eine Störung in der Art einer Coriolis - Kopplung mit der Grundschwingung bei 167 cm^{-1} vermutet. Die Auswertung der aufgespaltenen Linien wurde mit den von Günther mitgeteilten Quadrupolkopplungskonstanten durchgeführt. Innerhalb der dort angegebenen Fehlergrenzen gelten Sie sicher auch für die hier vermessenen Spezies, deshalb wurde auf eine eigene Anpassungsrechnung hier verzichtet.
Ob die bei der Strukturberechnung gefundene leichte Abweichung von der Linearität von Einfluss auf die Quadrupolkopplung ist, wurde nicht untersucht. Im Tabellenanhang werden für die HD35-35 - Spezies alle beobachteten Linienaufspaltungen angegeben. Für die Hauptspezies HD35-35 wird die Tabelle der Beiträge der Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungskonstanten zur jeweiligen Übergangsfrequenz angegeben. Für alle zugeordneten Spezies werden die Ergebnisse der Anpassungsrechnung für alle Rotationsübergänge angegeben. Bei den hier durchgeführten Anpassungsrechnungen mit dem Rechenprogramm VT 28 werden die Rotationskonstanten und die Zentrifugalverzerrungsparameter berechnet. Die hier bestimmten Rotationskonstanten A haben einen etwas grösseren Fehler als die bei Günther berechneten. Für das hier erhaltene Ergebnis war es jedoch nicht nötig, beobachtete Rotationsübergänge wegen vermuteter Modellfehler auszuschliessen. Die Anpassungsrechnungen mit dem Rechenprogramm VT 21 und dem Rechenprogramm VT 28 ergaben innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Werte bis auf die Zentrifugalverzerrungskonstante ∂K. Hier liegen die Werte um etwa den doppelten Fehler auseinander. Dies ist nicht verwunderlich, da dieser Wert aus den Residuen der anderen bestimmt wird und von daher die gösste Unsicherheit aufweist.

Im Anhang wird das Fortrat-Diagramm für einen bestimmten Q-Zweig mit Wendepunkt für alle vier zugeordneten Spezies gezeigt. Wenn es gelingt, für eine Spezies diesen Q-Zweig zuzuordnen, dann gibt es kaum noch weitere Schwierigkeiten in der Zuordnung der anderen Rotationsübergänge dieser Spezies.

Tabelle
Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungsparameter für die Spezies Dichlorpropin - HH[3]) und Dichlorpropin - HD
Fehler jeweils der letzten Stelle in Klammern,
Werte Rotationskonstanten in MHz, Zentrifugalverzerrungsparameter in kHz:

Dichlorpropin - HH

	HH35/35	HH37-M	HH37-A	HH-Sch
A	164o1.o3 (1)	16348.76 (1)	16192.34 (1)	16487.84 (1)
B	963.843 (1)	938.o71 (1)	941.566 (1)	966.948 (1)
C	914.878 (1)	891.469 (1)	894.151 (1)	916.7o9 (1)
ΔJ	.1635(4)	.1536(4)	.159o(5)	.1676(7)
ΔJK	-17.26 (2)	-16.8o (2)	-17.o5 (2)	-17.21 (3)
ΔK	767.5 (6)	764.5 (5)	752.5 (7)	786.o (1)
∂J	.o239(1)	.o219(1)	.o225(1)	.o246(1)
∂K	1.86 (4)	1.82 (4)	1.88 (4)	2.28 (6)

Dichlorpropin - HD

	HD35/35	HD37-M	HD37-A	HD-Sch
A	14874.65 (1)	14831.55 (2)	14681.65 (1)	14928.o1 (1)
B	957.624 (1)	931.875 (1)	935.932 (1)	96o.655 (1)
C	9o6.479 (1)	883.221 (1)	886.319 (1)	9o8.236 (1)
ΔJ	.1572(6)	.1465(8)	.1526(6)	.1586(5)
ΔJK	-13.67 (2)	-13.29 (3)	-13.55 (2)	-13.64 (2)
ΔK	537.6 (5)	533.2 (9)	528.3 (6)	544.1 (5)
∂J	.o233(1)	.o211(1)	.o226(1)	.o239(1)
∂K	1.83 (4)	1.84 (7)	1.79 (4)	2.3o (4)

Strukturbestimmung

In dieser Arbeit werden drei verschiedene Strukturberechnungen durchgeführt.
Zuerst werden die Strukturparameter an die gemessenen Rotationskonstanten angepasst. Die so berechnete r_o-Struktur gibt die gemessenen Rotationskonstanten am besten wieder. Die gemessenen Rotationskonstanten der für die Anpassungsrechnungen benutzten Isotopen - Spezies sind alle von Molekülen im Schwingungsgrundzustand erhalten. Alle Änderungen der Struktur von der Gleichgewichtslage des nicht - schwingenden Moleküls zum Schwingungsgrundzustand hin verändern die Rotationskonstanten. Bei der Isotopierung erhält man aus dem Mikrowellenspektrum neue Rotationskonstanten. Diese werden auf die gleiche - in 1. Näherung - isotopenunabhängige Gleichgewichtsstruktur bezogen. Üblicherweise nimmt man an, dass die Schwingungseffekte für die einzelnen Isotope ähnlich sind. Bildet man dementsprechend Differenzen von Rotationskonstanten bzw. Trägheitsmomenten, und passt an diese Differenzen die Strukturparameter an, erhält man eine weitere r_o - Struktur. Bei dieser Struktur ist ein Teil der Schwingungseffekte - erfahrungsgemäss der grösste - durch die Differenzenbildung herausgemittelt.
Kraitchman[18] gibt eine Möglichkeit an, wie aus zwei Sätzen von Rotationskonstanten bzw. Trägheitsmomenten der Ort des Isotopierten Atoms im Trägheitshauptachsensystem berechnet werden kann. Nach längerer Rechnung erhält Kraitchman aus einem quadratischen Ausdruck die Koordinaten und den Abstand zum Schwerpunkt.

$$|x| = \left\{\frac{1}{2\mu}\left[(I'_y - I_y) + (I'_z - I_z) - (I'_x - I_x)\right]\right.$$
$$\times \left(1 + \frac{(I'_x - I_x) - (I'_y - I_y) + (I'_z - I_z)}{2(I_x - I_y)}\right)$$
$$\left.\times \left(1 + \frac{(I'_x - I_x) + (I'_y - I_y) - (I'_z - I_z)}{2(I_x - I_y)}\right)\right]$$

mit $\mu = \dfrac{M \cdot \Delta m}{M + \Delta m}$

Für die anderen Koordinaten und den Abstand zum Schwerpunkt gelten analoge Beziehungen. Mit diesem Verfahren berechnete Strukturen werden r_s - Strukturen genannt. Mit Hilfe eines harmonischen Kraftfeldes lassen sich für die Trägheitsmomente Schwingungskorrekturen berechnen. Nach Herschbach und Laurie gilt[19]

$$I_z = I_o - I_{sch}$$

mit I_{sch}, dem Beitrag aller Schwingungen am effektiven Trägheitsmoment I_o. Die Korrekturen mit dem Kraftfeld werden im Programm NCA mit dem richtigen Vorzeichen errechnet.

Zur Strukturbestimmung des Dichlorpropin aus Mikrowellendaten stehen mit der Arbeit von Günther und dieser Arbeit 6 unterschiedliche Isotopen zur Verfügung. Die Zahl der unabhängigen Informationen ist jedoch geringer, da ein Teil der Isotopierungen in der Spiegelebene oder fast (HD - Spezies) in der Spiegelebene erfolgt. Für jede Chlorisotopierung kann man also nur 2 anstelle von 3 unabhängigen Informationen erwarten. Da es ohne sehr grossen Aufwand wohl nicht möglich ist, die ^{13}C - Isotope zu synthetisieren und die Zuordnung der ^{13}C - Isotope aus dem natürlichen Vorkommen nicht gelang, liegt mit den beiden zur Verfügung stehenden Molekeln nur "gute" Information für die beiden Chloratome und die beiden gleichwertigen Wasserstoffatome vor.

Es erweist sich als unumgänglich, die Zahl von 6 Abständen und 9 Winkeln mit Hilfe der folgenden Annahmen zu reduzieren:

a) Spiegelsymmetrie

b) Linearität der Acetylengruppierung

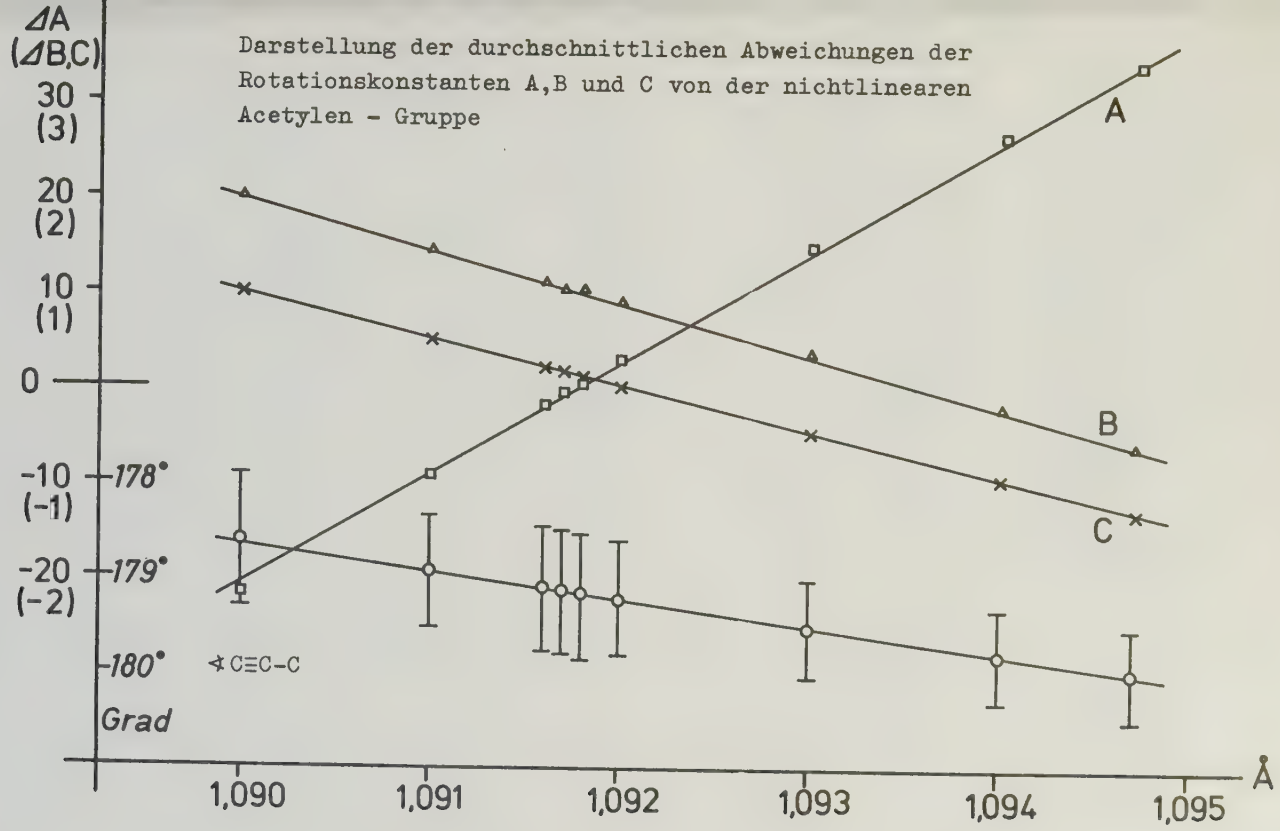
Weiterhin liegt für den Ort der Kohlenstoffe keine unabhängige Information vor. Die Abstände in der linearen Gruppe erweisen sich als stark korreliert. Eine Änderung des Abstandes der beiden Acetylen - Kohlenstoffe von 1.1oo Å auf 1.3oo Å ist ohne Einfluss auf die Strukturanpassung (Summe der Fehlerquadrate) mit dem Rechen-

programm MWSTR. In dieser Arbeit wird dieser Abstand mit 1.200 Å [15)16)17)] angenommen. Es verbleiben noch an unabhängigen Strukturparametern 4 Abstände und 3 Winkel. Eine Anpassung dieser Parameter an die gemessenen Rotationskonstanten ergibt die r_o-Struktur I.
Mit dem Verfahren von Kraitchman mit dem Rechenprogramm KREQT wurden die Ortslagen der beiden Chloratome sowie der Wasserstoffe bestimmt. Während der $\overline{Cl...Cl}$ - Abstand der beiden Bestimmungsmethoden nach Kraitchman und bei der r_o-Anpassung der Strukturparameter an die Rotationskonstanten hervorragend übereinstimmende Werte ergibt, findet man für den Abstand der beiden Wasserstoffe einen stark differierenden Wert von 1.681 Å und 1.782 Å. Zur Erklärung dieser Diskrepanz wird nun folgende Annahme gemacht: Die niederfrequenten in plane Schwingungen des Dichlorpropin haben einasymmetrisches Potential. Für den Schwingungsgrundzustand bleibt eine kleine Asymmetrie über. Diese Asymmetrie ist bei allen Isotopen annähernd gleich. Durch die Differenzenbildung bei der Strukturbestimmung nach Kraitchman gelingt es, zu konsistenten Aussagen über den Ort der Wasserstoffe zu kommen.
Eine allgemeine Strukturanpassung an die Differenzen der Rotationskonstanten führt zu einer Lösung, welche ein ganz erstaunliches Mass an Übereinstimmung der einzelnen Isotope hervorbringt. Die Rotationskonstanten sind jedoch alle um einen beträchtlichen Wert gemeinsam falsch: die A - Rotationskonstante ist um 33 MHz zu klein, B und C um 0.6 und 1.3 MHz zu gross. Die so gewonnene r_o-Struktur II zeigt deutlich, in welcher Grössenordnung und Richtung die Störung auf das Molekül einwirkt.
Wird jetzt der Winkel der drei Kohlenstoffe in der Spiegelebene aus der Linearität freigegeben, dann erhält man eine leicht aus der Linearität geknickte Acetylengruppe, welche eine optimale Anpassung aller Isotope an eine gemeinsame Struktur erlaubt. Wie das Diagramm auf Seite 18 zeigt, liegt für alle drei Rotationskonstanten

Tabelle

Bestimmung des optimalen Winkels für die Abweichung der linearen Kette aus der Linearität. Der Abstand C-H wird variiert und in der Anpassung jeweils festgehalten. Die Differenzen der gemessenen Rotationskonstanten abzüglich der berechneten werden angegeben. Die Abweichung der linearen Kette aus der Linearität ist im Winkel C≡C-C in der Spiegelebene freigegeben. Der Abstand C-H ist in Å, der Winkel in Grad angegeben. Die Differenzen der Rot.konstanten gem. - ber. sind in MHz. Angepasst werden die Differenzen der Rotationskonstanten zur Hauptspezies, die Summe der Fehlerquadrate der Anpassungsgrössen ist in $(MHz)^2$.

C-H	A	B	C	∢C≡C-C	Fehler	$\overline{H.....H}$	Summe der Fehlerquadrate
1.09	-22.29	2.05	1.02	178.61	.65	1.786	.569E-08
1.091	-9.48	1.48	.51	178.93	.59	1.790	.819E-08
1.0916	-2.01	1.13	.21	179.12	.56	1.793	.112E-07
1.0917	-.78	1.08	.16	179.15	.56	1.793	.119E-07
1.0918	.44	1.02	.11	179.18	.56	1.793	.125E-07
1.092	2.84	.91	.01	179.24	.55	1.794	.139E-07
1.093	14.70	.34	-.49	179.54	.51	1.798	.222E-07
1.094	26.01	-.22	-.98	179.88	.48	1.802	.329E-07
1.0947	33.67	-.60	-1.32	180.	.46	1.805	.415E-07



Darstellung der durchschnittlichen Abweichungen der Rotationskonstanten A,B und C von der nichtlinearen Acetylen - Gruppe

A, B und C in der Nähe der so gefundenen Struktur ein Minimum. Die Abweichung von der Linearität ist klein, nur wenig grösser als der einfache Fehler aus der Bestimmung. Deshalb wird darauf verzichtet, dem Chlor an der Acetylengruppe ebenfalls einen freien Winkel zu geben. Die Korrelationen sind bei der zur Verfügung stehenden Information zu hoch, um zu einem genaueren Ergebnis zu kommen.

Die so gewonnene r_o-Struktur III ist durch Anpassung der Strukturparameter an Differenzen von Rotationskonstanten berechnet. Mit der r_o-Struktur III sollte es möglich sein, mit besserer Genauigkeit als mit der r_o-Struktur I neue Isotope vorauszurechnen, auch wenn noch in der Rotationskonstanten B ein Fehler von ca. 1 MHz verbleibt.

Die r_o-Struktur II wurde im Rechenprogramm NCA für die Normalkoordinatenanalyse verwendet. Mit dem dort gefundenen Kraftfeld[20)21)] werden die Schwingungskorrekturen[19)] für die Rotationskonstanten berechnet. Die Schwingungskorrekturen auf die effektiven Rotationskonstanten sind beträchtlich. Die Berechnung des $\overline{H.....H}$ - Abstandes aus dem Trägheitsdefekt der r_z-Rotationskonstanten zeigt, dass der Trägheitsdefekt der effektiven Rotationskonstanten zur Berechnung dieses Abstandes nicht herangezogen werden darf. Der Anteil des Gerüstes ist über 10 %. Mit den r_z-Rotationskonstanten wird eine r_z-Struktur errechnet. Wie bei der r_o-Struktur II werden die Differenzen der Rotationskonstanten angepasst. Die allgemeine Abweichung der Rotationskonstanten ist für A 84.7 MHz, B und C jeweils 0.8 MHz nach zu kleinen Werten.

Im Anhang werden sämtliche mit den Kraitchman - Gleichungen errechneten Koordinaten angegeben.

Tabelle
Schwingungskorrekturen nach Herschbach und Laurie
Die Schwingungskorrekturen werden hier angführt in der Reihenfolge AA, AB, BB, AC, BC, CC in amuÅ^2, wie sie vom Rechenprogramm NCA für die Trägheitsmomente berechnet werden. Die Berechnung der schwingungskorrigierten r_z-Rotationskonstanten erfolgt in der Reihenfolge A, B und C in MHz.

HH35-35					
-.181445	.032821	-.321032	.0	.0	-.088481
16305.02	963.253	914.731			
HD35-35					
-.170918	-.031662	-.319435	.002956	-.002799	-.083878
14800.19	957.045	906.343			
HH37-M					
-.183446	-.031597	-.327141	.0	.0	-.093735
16252.313	937.502	891.322			
HD37-M					
-.17303	-.030522	-.325596	.002977	-.002818	-.089018
14756.61	931.316	883.084			
HH37-A					
-.181672	-.033998	-.325825	.0	.0	-.091992
16098.64	940.995	894.005			
HD37-A					
-.171056	-.032811	-.324221	.002939	-.002790	-.087302
14609.058	935.370	886.183			

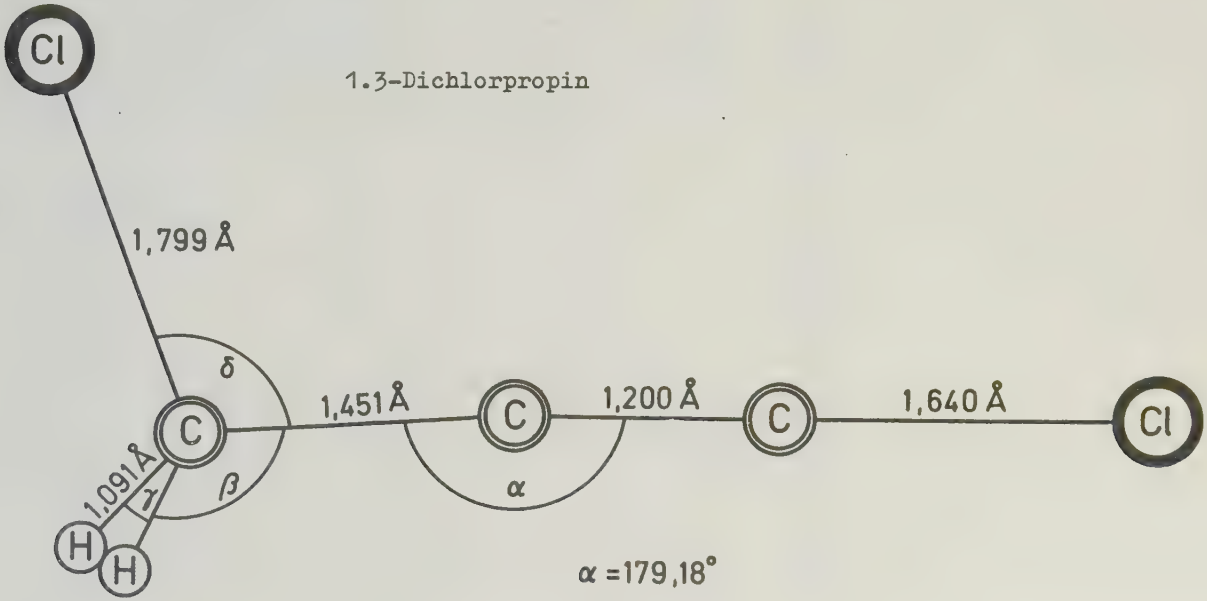
Tabelle

Die berechneten Strukturen im Vergleich.
Abstände in Å, Winkel in Grad. Es sind die einfachen Standardfehler angegeben.

	r_o-Struktur I		r_o-Struktur II		r_o-Struktur III		r_z-Struktur		Kraitchman
C-C	1.45o	.019	1.472	.005	1.451	.016	1.445	.002	
C≡C	1.2	fix	1.2	fix	1.2	fix	1.2	fix	
≡C-Cl	1.638	.011	1.63o	.003	1.640	.009	1.646	.001	
C-Cl	1.793	.006	1.784	.002	1.799	.o11	1.801	$.000_7$	
C-H	1.068	.005	1.0947	.002	1.0918	fix	1.098	$.000_6$	
∢C-C-Cl	111.99	.34	111.44	.10	111.26	.14	111.82	.04	
∢Cl-C≡C	180.	fix	180.	fix	18o.	fix	180.	fix	
∢C≡C-C	180.	fix	180.	fix	179.18	.56	180.	fix	
αC-C-H	111.28	.79	109.00	.24	110.46	1.05	110.13	.10	
δC-C-H	122.41	.23	119.33	.14	118.75	.52	119.31	.06	
$\overline{H.....H}$	1.681		1.805		1.794		1.797		1.782
$\overline{Cl....Cl}$	5.231		5.224		5.233		5.235		5.230
Summe der Fehlerquadrate	.125E-05		.415E-07		.125E-07		.447E-07		

Bei der HH-Spezies ist C_s-Symmetrie fest angenommen.
Aus den Trägheitsdefekten ist die Bestimmung des $\overline{H.....H}$-Abstandes auch möglich:
aus den gemessenen Rotationskonstante: = - 2.7509 amuÅ^2, Abstand $\overline{H.....H}$ 1.652 Å
aus den schwingungskorr.Rotationskon.: = - 3.1647 amuÅ^2, Abstand $\overline{H.....H}$ 1.772 Å
jeweils berechnet für die HH35-35 Spezies.
Genaue Beschreibung der einzelnen Strukturen im Text.

1.3-Dichlorpropin



α = 179,18°

β = 110,46°

γ = 110,45°

δ = 111,26°

Schwingungsspektrum und Normalkoordinatenanalyse

Von Christen lag bei Beginn dieser Arbeit eine Zuordnung des Schwingungsspektrums der Normalspezies des Dichlorpropin vor. Das hierfür entwickelte harmonische Kraftfeld gab die beobachteten Frequenzen und auch die Zentrifugalverzerrungskonstanten der Normalspezies gut wieder[20]. Mit dem dort verwendeten Rechenprogramm NCA wurde auch die vorliegende Analyse berechnet. Bei der ersten Betrachtung des asymmetrisch mit Deuterium isotopierten Dichlorpropin im IR konnte schon bei verschiedenen Banden eine starke Ähnlichkeit mit den Schwingungen der Normalspezies beobachtet werden. Die Gerüstschwingungen ändern Frequenz und Form der Banden nur sehr wenig. Damit lag die Zuordnung für die untersten 7 Schwingungen fest, zumal im Spektrum keine benachbarten Linien zur Verfügung standen, und das Ramanspektrum diese Zuordnung bestätigte. Genauso liegen die C-H - Streckschwingung und die C≡C - Streckschwingung ohne Frage durch Form und Intensität fest. Die Grundschwingungen der Chlormethylen - Gruppe können mit Ausnahme der Twist - Schwingung durch Vergleich mit den entsprechenden Banden des asymmetrisch isotopierten Propargylchlorid[6)] zugeordnet werden. Die Twist - Schwingung liegt gegenüber dem HD - Propargylchlorid um beinahe 100 cm^{-1} tiefer. Auf Grund ihrer ausgeprägten P-Q-R - Bandenstruktur und einer Ramanlinie an dieser Stelle erwies sich die getroffene Zuordnung als erfolgreich. Die Zuordnung der C-D - Streckschwingung war vom Spektrum und auch vom Vergleich mit anderen ähnlichen Molekülen her unproblematisch. Allein die Schwierigkeiten bei der Anpassung der gefundenen 2222 cm^{-1} im Rechenprogramm NCA bei der Normalkoordinatenanalyse liessen an der Zuordnung zweifeln. McKean[22)] fand nun eine deutlich verbesserte Übereinstimmung bei der Berechnung von isolierten C-H - und C-D - Streck-

schwingungen, wenn er die gefundene Frequenz der C-D - Streckschwingung um einen konstanten Faktor von 1.012 verringerte. Die so berechnete Frequenz von 2196 cm^{-1} passte in die Anpassunsrechnung. Ungewöhnlich erscheint der Anstieg der C-C - Streckschwingung um 5 cm^{-1} von 1098 cm^{-1} auf 1103 cm^{-1}. In der Normalkoordinatenanalyse zeigte sich bei Betrachtung der Verteilung der potentiellen Energie, dass der reine C-C - Streckschwingungs - Anteil nur etwa 30% beträgt. Durch Ändern des Anteils der einzelnen Kraftkonstanten an der gesamten potentiellen Energie, insbesondere der Winkeldeformationsschwingung C-C-H wird die Frequenz nach oben gedrückt. Bei der Berechnung der Kraftkonstanten in dieser Arbeit wurde die lineare r_o-Struktur II zugrundegelegt, welche durch Anpassung der Strukturparameter an Differenzen von Rotationskonstanten gewonnen war. Es wurde angenommen, dass die Abweichung aus der Linearität für die Bestimmung eines harmonischen Kraftfeldes ohne starken Einfluss sei. Die gefundene gute Anpassung der niederfrequenten Gerüstschwingungen, insbesondere der C≡C-C - Winkeldeformationsschwingungen in der Ebene und aus der Ebene scheint diese Annahme zu bestätigen.
Das gefundene Kraftfeld besteht aus 11 Diagonal- und nur 8 Ausserdiagonalkraftkonstanten. Für die Schwingungen der linearen Kette in der Ebene und aus der Ebene heraus können die gleichen Kraftkonstanten benutzt werden.
Das Kraftfeld wurde an die jeweils 15 Grundschwingungen der beiden Isotope Dichlorpropin-HH und Dichlorpropin-HD sowie die aus der Zentrifugalanalyse bekannten Zentrifugalverzerrungskonstanten aller 6 mit Mikrowellen rotationsspektroskopisch untersuchten Isotopen angepasst. Die durchschnittliche Abweichung der berechneten von den gemessenen Frequenzen der Grundschwingungen ist 2.9 cm^{-1}. Die Zentrifugalverzerrungskonstanten werden bis auf die ∂K gut wiedergegeben. Hier steigt der Fehler auf über 10% des Wertes an, gegenüber sonst meist

Das Schwingungsspektrum des 1.3-Dichlor-3D-Propin

Alle Frequenzen in Wellenzahlen, Intensität geschätzt in Klammern.

Infrarot(Gas)		Raman(fl.)		gemessen	Beschreibung
2983					
2979.5	(30)	298o	(5)	2979.5	ν_{15} C-H streck
2975					
2866	(13)				$\nu_6 + \nu_{14}$
2325	(8)				
2270	Schulter				
2263	(130)	2260	(45)	2263	ν_{14} C≡C streck
2230					
2222	(3)	2225	(14)	2196	ν_{13} C-D streck
2198	Sch.				
2189	(50)				$2\nu_{10}$
2182	Sch.				
1306	(22)				
1296	(22)	1296	(15)	1301	ν_{12} CHD scissor
1273					
1265	(11)				$\nu_6 + \nu_7$
1224	(97)				
1217	(104)	1218	(29)	1220	ν_{11} CHD wagging
1109	(15)				
1099	(16)	1106	(18)	1103	ν_{10} C-C streck
908	(86)				
904	(Q)	904	(23)	904	ν_9 CHD twist
899	(86)				
801	(30)				
797	(Q)	797	(35)	797	ν_8 CHD rocking
792	(30)				
704	Sch.				
697	(115)	688	(150)	697	ν_7 C-Cl streck
686	Sch.				
608					
603	(52)			605	ν_6 ≡C-Cl streck
519	Sch.				
509	(13)				$\nu_1 + \nu_5$ und $\nu_4 + \nu_2$
501	Sch.				
fernes Infrarot					
422		426	(55)	422	ν_5 Skelett
333		338	(30)	333	ν_4 C≡C-Cl oop*
275		286	(30)	275	ν_3 C≡C-Cl ip*
167		186	(5)	167	ν_2 C≡C-C oop*
89				89	ν_1 C≡C-C ip*

* oop out of plane
* ip in plane

nur etwa 1%. Man muss allerdings dabei berücksichtigen, dass die ∂K aus den Rotationsspektren vom Modell her an der Grenze der Bestimmbarkeit liegen.

Das Spektrum im fernen Infrarot wurde von Herrn Prof. Dr. V. Hoffmann mit einem Polytec Fourier - FIR Spektrometer aufgenommen. Die IR - Spektren, insbesondere die hochaufgelösten, wurden von Herrn H. Wagner an einem Perkin-Elmer Model 180 Infrarot Spektrometer aufgenommen. Frau M. Wagner machte die Ramanaufnahmen an dem Coderg Model T 800 Raman Spektrometer mit einem Spektra Physics Laser. Herr E. Merz besorgte die fotographische Wiedergabe der IR-Spektren.

Ihnen allen möchte ich hier für Ihre Bemühungen danken.

Tabelle

Vergleich der Grundschwingungen des Dichlorpropin mit Propargylchlorid, jeweils Normalspezies und HD-Spezies. ClCCCHHCl, ClCCCHDCl, HCCCHHCl, DCCCHDCl

Dichlorpropin		Propargylchlorid		Beschreibung
HH	HD	HH	HD	
89	89	186	164	C≡C-C ip*
282	275	650	513	X-C≡C ip*
424	422	451	436	skelett
617	605	3335	2614+)	X-C≡ streck
709	697	725	702	Cl-C streck
1098	1103	960	856	C-C streck
1264	1220	1271	1220	CH_2/CHD wagging
1433	1301	1441	1301	CH_2/CHD scissor
2261	2263	2147	2008+)	C≡C streck
2957	2222	2968	2208	C-H/C-D streck
176	167	311	280	C≡C-C op*
337	333	637	499	X-C≡C op*
904	796	908	800.5	CH_2/CHD rock
1172	904	1179	999	CH_2/CHD twist
2994	2975	3002	2982	C-H streck

*ip symmetrische in plane Schwingung
*op asymmetrische out of plane Schwingung
+) zwischen der C≡C Streckschwingung und der D-C≡ - Streckschwingung besteht eine Kopplung

Die Beschreibung ist nur als Anhalt zu verstehen, der Unterschied in der CH_2- und der CHD- Spezies ist manchmal sehr gross.

Tabelle

Die zur Berechnung des Kraftfeldes verwendeten Messwerte

a) die Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}

Dichlorpropin-HH		Dichlorpropin-HD	
gemessen	ber.-gem.	gemessen	ber.-gem.
89	1.3	89	1.0
282	-3.4	275	3.5
424	1.6	422	1.5
617	5.2	605	-6.4
709	6.7	697	-7.o
1098	-4.7	1103	6.5
1264	1.0	1220	-3.2
1433	2.8	1301	-4.2
2261	-1.3	2263	1.6
2957	1.9	2196*	-3.4
176	-1.4	167	.2
337	-.8	333	.2
904	6.0	796	-6.0
1172	1.2	904	-.8
2994	1.8	2979.5	1.0

* nach Korrektur nach McKean[22)]

b) die Zentrifugalverzerrungsparameter in kHz

	Dichlorpropin-HH35-35		Dichlorpropin-HD35-35	
	gem.	ber.-gem.	gem.	ber.-gem.
ΔJ	.1635	-.0061	.1572	-.0075
ΔJK	-17.26	.48	-13.67	.43
ΔK	767.5	-1.3	537.57	-1.38
∂J	.0239	-.0011	.0233	-.0010
∂K	1.86	-.23	1.83	-.25

	Dichlorpropin-HH37M		Dichlorpropin-HD37M	
ΔJ	.1536	-.0024	.1465	-.0027
ΔJK	-16.80	.06	-13.29	.03
ΔK	764.5	16.91	533.24	15.48
∂J	.0219	-.0003	.0211	-.0001
∂K	1.82	-.26	1.84	-.33

	Dichlorpropin-HH37A		Dichlorpropin-HD37A	
ΔJ	.1590	-.0080	.1526	-.0087
ΔJK	-17.05	.93	-13.55	.83
ΔK	752.5	-17.09	528.25	-14.37
∂J	.0225	-.0009	.0226	-.0016
∂K	1.88	-.32	1.79	-.28

Tabelle
Die berechneten Kraftkonstanten

Diagonalkraftkonstanten

Nr.	Beschreibung	Wert	Fehler
1	C-Cl (Methyl)	2.839	.0002
2	C-H	4.836	.0000
3	C-C	5.497	.0003
4	C≡C	15.433	.0002
5	C-Cl (Acetylen)	3.895	.0004
6	C-C-Cl	1.720	.0001
7	C-C-H	.800	.0000
8	Cl-C-H	.627	.0000
9	H-C-H	.485	.0000
10	C≡C-C	.233	.0000
11	Cl-C≡C	.329	.0000

Ausserdiagonalkraftkonstanten

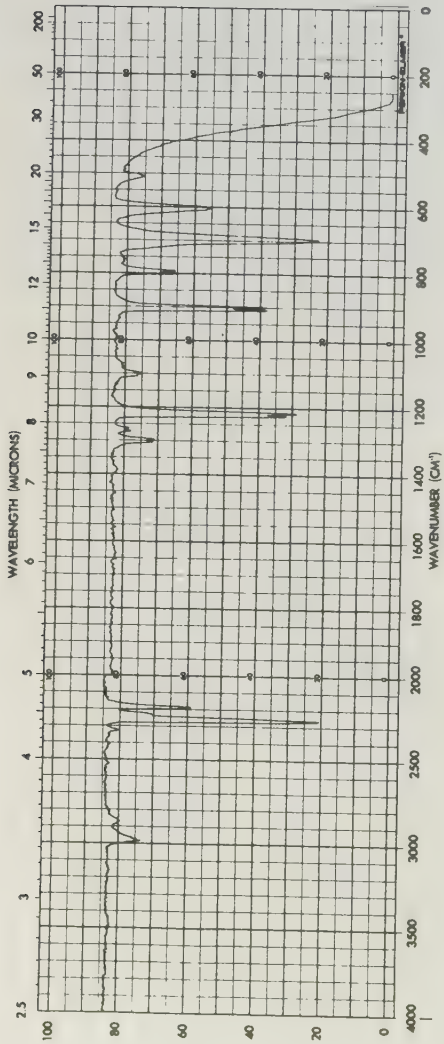
12	$C-H_1/C-H_2$	.073	.0000
13	C≡C-C/C≡C-Cl	.128	.0000
14	C-C-Cl/C≡C-C	.098	.0000
15	$C-C-H_1/Cl-C-H_1$	.121	.0000
16	C-Cl/C-C-Cl	.708	.0000
17	C-C/C-C-H	.407	.0000
18	Cl-C-H/H-C-H	-.007	.00002
19	C-C-Cl/Cl-C-H	-.262	.0001

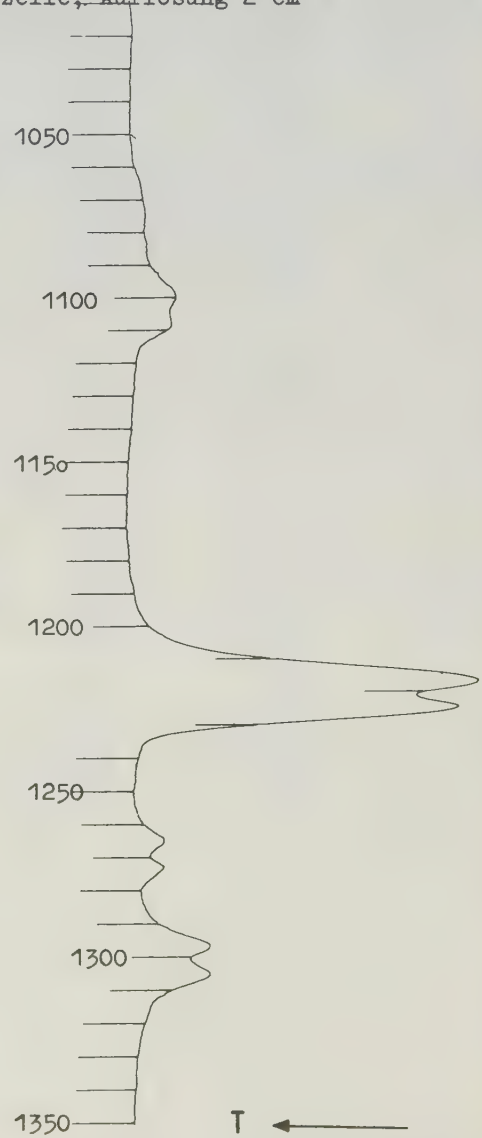
Tabelle der Grundschwingungen der beiden Isotope des Dichlorpropin mit Angabe der Verteilung der potentiellen Energie, wie sie in der Normalkoordinatenanalyse berechnet wird.
Die erste Zahl ist die laufende Nummer der Kraftkonstante, die Zahl in Klammern ist der Anteil der Potentiellen Energie in Prozent. Der Bedeutungswandel von HH zu HD wird besonders deutlich sichtbar bei den Frequenzen Nr. 9 und 10.

Dichlorpropin-HH			Dichlorpropin-HD	
Nr.	Frequenz(cm^{-1})	Beschreibung(%)	Frequenz(cm^{-1})	Beschreibung(%)
1	89	6(15),10(61),13(3),14(-10)	89	6(15),10(61),13(3),14(-10),
2	176	10(60),11(13),13(26)	167	10(62),11(11),13(25)
3	282	6(7),10(8),11(55),13(-20)	275	6(7),10(8),11(55),13(-20)
4	337	10(25),11(44),13(-31)	333	10(24),11(45),13(-31)
5	424	1(11),3(13),4(4),5(17), 6(3),10(13),11(15),13(-13), 16(4)	422	1(10),3(13),4(5),5(17),6(3), 11(15),10(13),13(-13),
6	617	1(26),5(42),4(4),6(5), 16(8), 7(4)	605	1(34),5(32),7(8),8(9)
7	709	1(32),6(29),16(20)	697	1(18),6(31),16(15),18(8)
8	904	7(10),8(80),15(10)	797	1(13),8(58),15(4),16(6)
9	1098	3(42),5(16),7(10),17(11)	1103	3(34),5(10),7(23),8(12),15(-5)
10	1172	7(70),8(18),15(-12)	904	7(64),8(11),15(-8)
11	1264	3(14),7(26),8(32),15(-10), 17(-10)	1220	3(16),7(12),8(38),9(11),15(-7), 17(-7)
12	1433	7(24),9(68)	1301	7(44),9(44),17(-7)
13	2261	3(11),4(84)	2263	2(7),3(11),4(77)
14	2957	2(99)	2196	2(93)
15	2994	2(99)	2979.5	2(99)

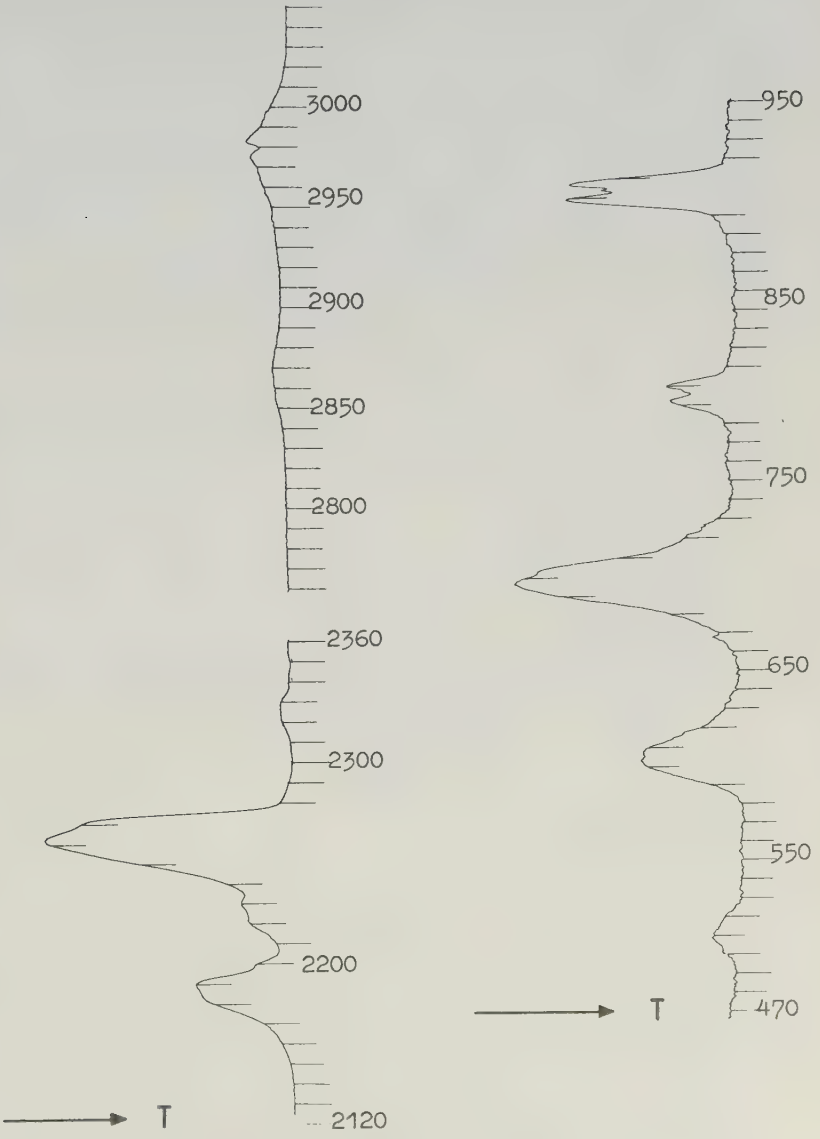
Das Infrarotspektrum

Übersichtsaufnahme von 4000 cm^{-1} bis 300 cm^{-1}
Bereich 1350 cm^{-1} bis 1010 cm^{-1}
Aufnahmen mit 10 cm Gaszelle, Auflösung 2 cm^{-1}



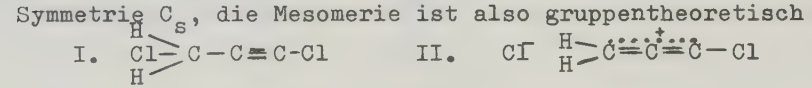


Bereiche 3050 cm^{-1} bis 2760 cm^{-1}
2360 cm^{-1} bis 2120 cm^{-1}
950 cm^{-1} bis 470 cm^{-1}



Diskussion

Die in dieser Arbeit mit dem Rechenprogramm MWSTR berechnete r_o-Struktur III erlaubt eine hohe Übereinstimmung der Rotationskonstanten aller 6 vermessenen Isotope des Dichlorpropin. Diese Struktur enthält ohne Zweifel ausserhalb der Fehlergrenze eine nicht-lineare Acetylenkette.
Dies lässt sich mit zwei verschiedenen Vorstellungen erklären, welche beide mit unterschiedlicher Beschreibung das gleiche meinen: 1. Der Knick ist der resultierende Rest des asymmetrischen Schwingungspotentials bei der r_o-Strukturbestimmung. 2. Der Knick kann interpretiert werden durch die beiden mesomeren Grenzstrukturen I und II. Für beide gilt die gleiche Symmetrie C_s, die Mesomerie ist also gruppentheoretisch erlaubt.

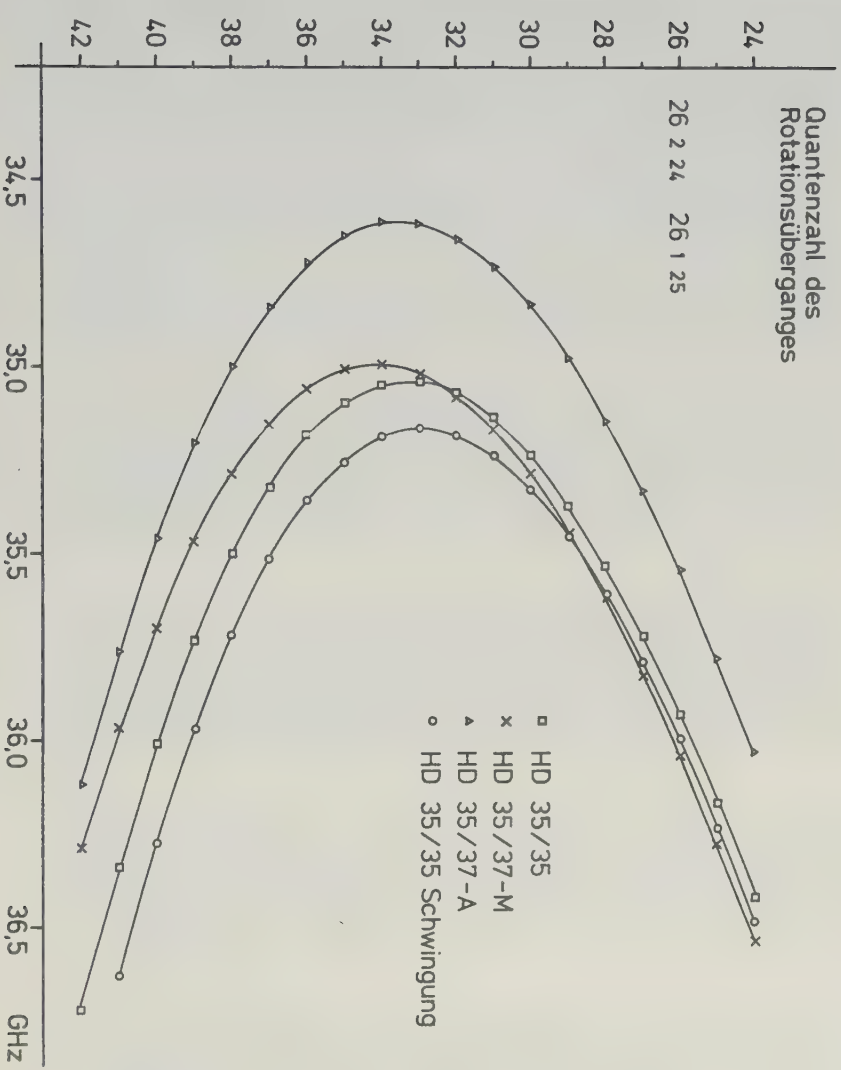


Auch bei der nicht-linearen Pseudo-Allen Struktur II bleiben die Chloratome in der Spiegelebene. Nyquist et al.[23] berichten von einer Umlagerung des 1D-Propargylbromid zum 1D-1Br-Propadien. Aus der Struktur II wäre eine solche Umlagerung verständlich. Die Umlagerungstendenz sollte mit der Polarisierbarkeit des Halogens in der Halogenmethylgruppe anwachsen.
Die Elektronenverteilung in der Grenzstruktur II spricht für eine Abschwächung der Dreifachbindung und eine Verstärkung der C-C - Einfachbindung. Hierfür spricht auch der Gang der Kraftkonstanten im Propargylchlorid und Dichlorpropin:

	C-C	C≡C	Summe
Propargylchlorid	4.44	16.07	20.51
Dichlorpropin	5.50	15.43	20.93

Die in die Strukturbestimmung hineingesteckten Annahmen waren nicht zu umgehen. Um zu zuverlässigen Aussagen über den Ort der Kohlenstoffatome zu kommen, muss wohl das Mikrowellenspektrum der ^{13}C-Spezies untersucht werden. Vielleicht ist die hier angegebene Struktur in der Lage, die Spektren dieser Isotope für Untersuchungen mit der Methode der Mikrowellen-Doppelresonanz mit ausreichender Genauigkeit vorauszurechnen. Mit Mit dieser Methode sollte es möglich sein, die Mikrowellenspektren der Schwingungen zuzuordnen.

Fortrat Diagramm eines Q - Zweiges



Ergebnisse der Anpassungsrechnung mit dem Rechenprogramm VT 28 für das Molekül

$^{35}Cl-C\equiv C-C-CHD^{35}Cl$

N	J	VT	ID	J*	KP*	KD*	NUE(CALC.)	NUE(EXP.)	CALC.-EXP.	STAND.DEV.	T-WERT
1	11	2	10	12	1	11	17.482546	17.482540	0.000006	0.000019	0.301642
2	17	3	17	20	2	18	31.679768	31.679603	0.000165	0.000028	5.948952
3	20	3	18	21	2	19	29.666588	29.666452	0.000136	0.000027	5.049485
4	24	3	22	25	2	23	21.386805	21.386910	-0.000105	0.000023	-0.031650
5	25	3	23	26	2	24	19.252697	19.252716	-0.000019	0.000023	-0.005517
6	26	3	24	27	2	25	17.090239	17.090280	-0.000041	0.000023	-0.012129
7	27	3	25	28	2	26	14.898271	14.898300	-0.000029	0.000023	-0.008690
8	28	3	26	29	2	27	12.675759	12.675689	0.000070	0.000023	0.020699
9	29	3	27	30	2	28	10.421813	10.421731	0.000082	0.000024	0.024307
10	30	3	28	31	2	29	8.135685	8.135645	0.000040	0.000025	0.012013
11	22	3	19	23	2	22	27.344638	27.344639	-0.000001	0.000026	-0.000199
12	24	3	21	25	2	24	23.828830	23.828850	-0.000020	0.000024	-0.005834
13	27	3	24	28	2	27	18.669619	18.669780	-0.000161	0.000024	-0.047875
14	28	3	25	29	2	28	16.985990	16.985990	0.0	0.000025	-0.000019
15	29	3	26	30	2	29	15.322959	15.322990	-0.000031	0.000027	-0.009327
16	32	4	29	33	3	30	35.377826	35.377903	-0.000077	0.000032	-0.022879
17	33	4	30	34	3	31	33.416765	33.416591	0.000174	0.000029	0.051541
18	34	4	31	35	3	32	31.443743	31.443669	0.000074	0.000027	0.022052
19	36	4	33	37	3	34	27.457399	27.457489	-0.000090	0.000023	-0.026751
20	38	4	35	39	3	36	23.409375	23.409430	-0.000055	0.000022	-0.016369
21	39	4	36	40	3	37	21.359056	21.359150	-0.000094	0.000023	-0.027997
22	40	4	37	41	3	38	19.289411	19.289510	-0.000099	0.000025	-0.029316
23	41	4	38	42	3	39	17.199052	17.199060	-0.000008	0.000028	-0.002237
24	42	4	39	43	3	40	15.086562	15.086670	-0.000108	0.000031	-0.032159
25	33	4	29	34	3	32	33.973778	33.973900	-0.000122	0.000029	-0.036318
26	34	4	30	35	3	33	32.103959	32.104070	-0.000111	0.000026	-0.033051
27	35	4	31	36	3	34	30.236283	30.235830	0.000453	0.000024	0.134618
28	36	4	32	37	3	35	28.371257	28.371379	-0.000122	0.000022	-0.035198
29	38	4	34	39	3	37	24.651415	24.651530	-0.000115	0.000024	-0.033992
30	40	4	36	41	3	39	20.949513	20.949590	-0.000077	0.000031	-0.022818
31	41	4	37	42	3	40	19.107122	19.107380	-0.000258	0.000037	-0.076568
32	42	4	38	43	3	41	17.271534	17.271520	0.000014	0.000044	0.004213

Ergebnisse der Anpassungsrechnung, Fortsetzung HD 35/35

33	43	4	39	44	3	42	15.443648	15.443420	0.000228	0.000052	0.007631
34	44	5	40	45	4	41	33.429530	33.429410	0.000120	0.000047	0.035664
35	47	5	43	48	4	44	35.081204	35.081090	0.000114	0.000048	0.033732
36	48	5	44	49	4	45	33.133287	33.133360	-0.000073	0.000048	-0.021689
37	10	1	9	10	0	10	15.402410	15.402385	0.000025	0.000011	0.007510
38	11	1	10	11	0	11	15.706987	15.706784	0.000203	0.000011	0.060183
39	12	1	11	12	0	12	16.043936	16.043932	0.000004	0.000012	0.001134
40	13	1	12	13	0	13	16.414433	16.414464	-0.000031	0.000013	-0.009153
41	14	1	13	14	0	14	16.819727	16.819699	0.000028	0.000014	0.008344
42	15	1	14	15	0	15	17.261130	17.261121	0.000009	0.000015	0.002567
43	16	1	15	16	0	16	17.740006	17.739938	0.000068	0.000016	0.020088
44	17	1	16	17	0	17	18.257760	18.257753	0.000007	0.000017	0.002154
45	18	1	17	18	0	18	18.815824	18.815813	0.000011	0.000018	0.003350
46	19	1	18	19	0	19	19.415638	19.415605	0.000033	0.000019	0.009831
47	21	1	20	21	0	21	20.746215	20.746301	-0.000086	0.000021	-0.025463
48	22	1	21	22	0	22	21.479737	21.479820	-0.000083	0.000022	-0.024502
49	23	1	22	23	0	23	22.260485	22.260510	-0.000025	0.000022	-0.007423
50	24	1	23	24	0	24	23.089649	23.089656	-0.000007	0.000023	-0.002018
51	25	1	24	25	0	25	23.968307	23.968360	-0.000053	0.000024	-0.015799
52	26	1	25	26	0	26	24.897397	24.897436	-0.000039	0.000024	-0.011707
53	27	1	26	27	0	27	25.877700	25.877720	-0.000020	0.000025	-0.005910
54	28	1	27	28	0	28	26.909823	26.909792	0.000031	0.000027	0.009185
55	29	1	28	29	0	29	27.994175	27.994172	0.000003	0.000029	0.001019
56	30	1	29	30	0	30	29.130962	29.130938	0.000024	0.000032	0.007093
57	31	1	30	31	0	31	30.320167	30.320132	0.000035	0.000036	0.010268
58	32	1	31	32	0	32	31.561548	31.561530	0.000018	0.000042	0.005484
59	34	1	33	34	0	34	34.198716	34.198632	0.000084	0.000058	0.024987
60	24	2	22	24	1	23	36.428776	36.428910	-0.000134	0.000020	-0.039699
61	25	2	23	25	1	24	36.174069	36.174110	-0.000041	0.000020	-0.012122
62	27	2	25	27	1	26	35.724492	35.724513	-0.000021	0.000021	-0.006141
63	28	2	26	28	1	27	35.534963	35.534971	-0.000008	0.000022	-0.002407
64	29	2	27	29	1	28	35.372396	35.372365	0.000031	0.000023	0.009129
65	31	2	29	31	1	30	35.138034	35.138110	-0.000076	0.000026	-0.022606
66	32	2	30	32	1	31	35.070956	35.070938	0.000018	0.000027	0.005270
67	33	2	31	33	1	32	35.040263	35.040138	0.000125	0.000029	0.037081

Ergebnisse der Anpassungsrechnung, Fortsetzung HD 35/35

68	34	2	32	34	1	33	35.048065	35.048028	0.000037	0.000030	0.011
69	35	2	33	35	1	34	35.096374	35.096451	-0.000077	0.000032	-0.022
70	36	2	34	36	1	35	35.187101	35.187064	0.000037	0.000034	0.011
71	37	2	35	37	1	36	35.322064	35.322017	0.000047	0.000035	0.014
72	38	2	36	38	1	37	35.502989	35.502934	0.000055	0.000037	0.016
73	13	1	13	12	0	12	24.181090	24.181120	-0.000030	0.000016	-0.009
74	16	1	16	15	0	15	29.728733	29.728738	-0.000005	0.000018	-0.001
75	17	0	17	16	0	16	31.573843	31.573874	-0.000031	0.000019	-0.009
76	16	0	16	17	0	17	33.416755	33.416560	0.000195	0.000019	0.057
77	19	0	19	18	0	18	35.257402	35.257553	-0.000151	0.000019	-0.044
78	11	1	10	10	1	9	20.778040	20.778010	0.000030	0.000014	0.008
79	12	1	11	11	1	10	22.665067	22.665102	-0.000035	0.000015	-0.010
80	13	1	12	12	1	11	24.551587	24.551590	-0.000003	0.000016	-0.000
81	15	1	14	14	1	13	28.322980	28.322909	-0.000071	0.000017	-0.021
82	16	1	15	15	1	14	30.207609	30.207600	0.000009	0.000018	0.002
83	17	1	16	16	1	15	32.091598	32.091469	0.000129	0.000018	0.038
84	18	1	17	17	1	16	33.974819	33.974930	-0.000111	0.000018	-0.032
85	11	1	11	10	1	10	20.216091	20.216040	0.000051	0.000015	0.014
86	12	1	12	11	1	11	22.052227	22.052300	-0.000073	0.000016	-0.021
87	13	1	13	12	1	12	23.887938	23.887990	-0.000052	0.000015	-0.015
88	15	1	15	14	1	14	27.557972	27.557980	-0.000008	0.000018	-0.002
89	16	1	16	15	1	15	29.392241	29.392440	-0.000199	0.000018	-0.058
90	17	1	17	16	1	16	31.225979	31.226000	-0.000021	0.000018	-0.006
91	18	1	18	17	1	17	33.059164	33.059050	0.000114	0.000019	0.033
92	19	1	19	18	1	18	34.891773	34.891670	0.000103	0.000019	0.030
93	11	1	9	10	2	8	20.531531	20.531406	0.000125	0.000014	0.037
94	15	1	13	14	2	12	28.026357	28.026195	0.000162	0.000017	0.048
95	14	1	12	13	2	11	26.143766	26.143668	0.000098	0.000017	0.029
96	17	1	15	16	2	14	31.792797	31.792826	-0.000029	0.000017	-0.008
97	18	1	16	17	2	15	33.663500	33.663460	0.000040	0.000018	0.011
98	19	1	17	18	2	16	35.545911	35.546100	-0.000189	0.000018	-0.056
99	11	1	10	10	2	9	20.500699	20.500670	0.000029	0.000014	0.008
100	15	1	14	14	2	13	27.948451	27.948423	0.000028	0.000017	0.008

101	14	2	13	13	2	12	29.809443	29.809470	-0.000027	0.000017	-0.007947
102	17	2	16	16	2	15	31.670004	31.670051	-0.000047	0.000018	-0.013918
103	18	2	17	17	2	16	33.530107	33.530150	-0.000043	0.000018	-0.012659
104	19	2	18	18	2	17	35.389727	35.389665	0.000062	0.000019	0.018310
105	15	7	8	14	7	7	27.981522	27.981580	-0.000058	0.000023	-0.017321
106	15	7	9	14	7	8	27.981522	27.981580	-0.000058	0.000023	-0.017303
107	17	8	10	16	8	9	31.718640	31.718524	0.000116	0.000034	0.034320
108	16	0	16	15	1	15	18.596895	18.596990	-0.000095	0.000015	-0.028222
109	24	1	23	23	2	22	10.281872	10.282026	-0.000154	0.000024	-0.045848
110	25	1	24	24	2	23	12.732984	12.732988	-0.000004	0.000024	-0.001058
111	26	1	25	25	2	24	15.202744	15.202758	-0.000014	0.000025	-0.004067
112	28	1	27	27	2	26	20.195328	20.195192	0.000136	0.000025	0.040478
113	29	1	28	28	2	27	22.716577	22.716640	-0.000063	0.000026	-0.018724
114	32	1	31	31	2	30	30.369460	30.369535	-0.000075	0.000029	-0.022252
115	33	1	32	32	2	31	32.946806	32.946810	-0.000004	0.000030	-0.001117
116	40	2	38	39	3	37	13.934353	13.934230	0.000123	0.000042	0.036640
117	46	2	44	45	3	43	30.069675	30.069820	-0.000145	0.000082	-0.042920

SUM OF SQUARED DEFECTS 0.11277E-05
STANDARD DEVIATION 0.000102

Beiträge zur Frequenz in GHz

Nr.	A	B	C	ΔJ
1	44.602297	-49.526047	22.467356	0.001087
2	75.143543	-49.071422	5.612122	0.005020
3	75.294445	-55.547094	9.919788	0.005823
4	76.084432	-69.[illegible]5326	34.328992	0.[illegible]9825
5	76.328198	-99.499114	42.358762	0.011151
6	76.590100	-110.7[illegible]	51.189954	0.012376
7	76.868123	-122.832580	60.825196	0.013803
8	77.161132	-135.789478	71.259191	0.015335
9	77.467392	-149.578057	82.479732	0.016977
10	77.784893	-164.177440	94.467091	0.018732
11	73.816001	-5.265430	-41.269068	0.007650
12	73.583496	0.805948	-50.571140	0.009825
13	73.100123	14.318803	-68.771724	0.013803
14	72.895945	20.253611	-76.190084	0.015335
15	72.666955	27.009814	-84.384459	0.016977
16	105.154128	-66.781448	-3.021047	0.022596
17	105.314022	-72.566029	0.612944	0.024713
18	105.494594	-78.893747	4.797697	0.026959
19	105.921471	-93.545196	15.014716	0.031849
20	106.448742	-111.163705	28.024212	0.037298
21	106.754344	-121.223088	35.724763	0.040242
22	107.099109	-132.188996	44.271598	0.043336
23	107.457538	-144.114842	53.725154	0.046525
24	107.857076	-157.051803	64.133878	0.049992
25	104.141479	-41.393064	-28.804745	0.024713
26	104.107577	-42.[illegible]19706	-30.022463	0.026959
27	104.064874	-42.456654	-31.419208	0.029336
28	104.012150	-42.[illegible]28861	-33.024294	0.031849
29	103.671282	-42.305530	-36.989339	0.037298
30	103.673282	-40.614903	-42.203525	0.043336
31	103.548764	-39.166159	-45.380265	0.046585
32	103.404844	-37.251977	-48.956406	0.049992
33	103.239598	-34.821132	-53.100311	0.053562
34	134.516736	-78.755101	-22.483611	0.073975
35	135.292612	-95.226819	-5.125932	0.069538
36	135.450417	-1[illegible].863669	-1.612708	0.073975
37	14.818638	27.831131	-27.247803	0.0
38	14.794292	33.[illegible]5996	-33.047824	0.0
39	14.762919	40.818986	-39.528581	0.0
40	14.723391	48.450181	-46.759835	0.0
41	14.674555	56.897502	-54.753028	0.0
42	14.615260	66.205975	-63.560745	0.0
43	14.544390	76.421102	-73.225987	0.0
44	14.460893	87.587985	-83.791386	0.0
45	14.363827	99.750386	-95.298301	0.0
46	14.252396	112.9[illegible]9641	-107.785837	0.0
47	13.984264	142.[illegible]5481	-135.841483	0.0
48	13.827120	159.122463	-151.466755	0.0
49	13.654814	176.794786	-168.184741	0.0
50	13.467[illegible]59	195.[illegible]34[illegible]	-186.006881	0.0
51	13.267569	215.644473	-204.935961	0.0
52	13.[illegible]55082	236.81758[illegible]	-224.965322	0.0
53	12.832274	259.136045	-246.078231	0.0
54	12.601764	282.57[illegible]4[illegible]	-268.24747[illegible]	0.0
55	12.366006	307.[illegible]82107	-291.435187	0.0
56	12.128269	332.618123	-315.592898	0.0
57	11.892106	359.11[illegible]83	-340.6[illegible]842	0.0
58	11.661414	386.5[illegible]5134	-366.573483	0.0
59	11.233456	443.[illegible]14185	-420.[illegible]06396	0.0

Beiträge zur Frequenz, Fortsetzung

ΔJK	ΔK	∂J	∂K
0.005082	-0.008061	0.000554	0.000278
0.024087	-0.035021	0.001137	0.000292
0.026807	-0.035038	0.001501	0.000356
0.039309	-0.035130	0.003999	0.000714
0.042859	-0.035159	0.004967	0.000831
0.046584	-0.035191	0.006113	0.000961
0.050490	-0.035225	0.007451	0.001103
0.054578	-0.035262	0.009004	0.001259
0.058851	-0.035301	0.010791	0.001427
0.063312	-0.035342	0.012833	0.001609
0.031799	-0.034792	-0.000992	-0.000530
0.037822	-0.034733	-0.001654	-0.000733
0.047695	-0.034609	-0.003324	-0.001146
0.051187	-0.034557	-0.004128	-0.001319
0.054773	-0.034499	-0.005092	-0.001511
0.094023	-0.094225	0.003574	0.000226
0.100337	-0.094261	0.004356	0.000292
0.106888	-0.094302	0.005283	0.000371
0.120732	-0.094405	0.007662	0.000570
0.135618	-0.094539	0.010914	0.000834
0.143476	-0.094620	0.012943	0.000995
0.151623	-0.094711	0.015284	0.001177
0.160073	-0.094813	0.017976	0.001383
0.168835	-0.094927	0.021058	0.001613
0.099057	-0.093819	0.000763	-0.000606
0.105285	-0.093778	0.000780	-0.000695
0.111691	-0.093732	0.000772	-0.000796
0.118270	-0.093679	0.000731	-0.000910
0.131932	-0.093552	0.000506	-0.001181
0.146230	-0.093391	0.000006	-0.001522
0.153602	-0.093296	-0.000386	-0.001723
0.161113	-0.093190	-0.000899	-0.001946
0.168754	-0.093072	-0.001556	-0.002194
0.269526	-0.197902	0.007047	-0.001140
0.259755	-0.198507	0.010710	-0.000153
0.271625	-0.198555	0.012298	-0.000096
0.001498	-0.000533	-0.000303	-0.000217
0.001795	-0.000532	-0.000442	-0.000264
0.002117	-0.000530	-0.000626	-0.000316
0.002463	-0.000527	-0.000866	-0.000374
0.002832	-0.000524	-0.001171	-0.000438
0.003224	-0.000520	-0.001556	-0.000509
0.003636	-0.000516	-0.002033	-0.000586
0.004067	-0.000511	-0.002620	-0.000669
0.004515	-0.000505	-0.003332	-0.000760
0.004977	-0.000499	-0.004190	-0.000857
0.005938	-0.000486	-0.006426	-0.001073
0.006430	-0.000480	-0.007850	-0.001191
0.006927	-0.000473	-0.009512	-0.001315
0.007427	-0.000468	-0.011437	-0.001446
0.007926	-0.000463	-0.013655	-0.001582
0.008423	-0.000460	-0.016192	-0.001723
0.008916	-0.000459	-0.019077	-0.001867
0.009404	-0.000461	-0.022340	-0.002014
0.009887	-0.000466	-0.026008	-0.002163
0.010366	-0.000476	-0.030110	-0.002312
0.010842	-0.000491	-0.034672	-0.002459
0.011317	-0.000512	-0.039720	-0.002602
0.012286	-0.000577	-0.051366	-0.002870
0.023336	-0.007800	0.003559	0.000123

Beiträge zur Frequenz, Fortsetzung

Nr.	A	B	C	ΔJ
61	41.949029	-60.658716	54.862654	0.0
62	41.994723	-54.121636	48.726767	0.0
63	40.610230	-49.111351	44.079861	0.0
64	40.087042	-43.052785	38.310485	0.0
65	38.924585	-27.042790	23.226387	0.0
66	38.498821	-17.080378	13.834970	0.0
67	37.609309	-5.766792	3.166843	0.0
68	36.896659	6.927646	-8.806125	0.0
69	36.145564	21.029313	-22.108943	0.0
70	35.359770	36.561837	-36.764025	0.0
71	34.539156	53.546556	-52.791616	0.0
72	33.684217	72.002859	-70.210113	0.0
73	0.053098	10.550969	13.577723	-0.001381
74	0.098257	11.824090	17.808757	-0.002575
75	0.116747	12.109368	19.350547	-0.003089
76	0.137029	12.322910	20.960132	-0.003667
77	0.159038	12.464749	22.637487	-0.004313
78	0.031071	15.509402	5.260953	-0.000837
79	0.041109	16.854675	5.800326	-0.001087
80	0.051679	18.162191	6.356475	-0.001381
81	0.062296	20.776451	7.526190	-0.002122
82	0.072788	22.129210	8.143515	-0.002575
83	0.083251	23.276251	8.785149	-0.003089
84	0.093963	24.485306	9.453216	-0.003667
85	0.007708	4.993621	15.215720	-0.000837
86	0.009879	5.299309	16.652413	-0.001087
87	0.012026	5.773829	18.102231	-0.001381
88	0.014910	6.495939	21.044208	-0.002122
89	0.017993	6.833224	22.537660	-0.002575
90	0.021297	7.193892	24.046812	-0.003089
91	0.024837	7.457481	25.572109	-0.003667
92	0.028714	7.743616	27.113898	-0.004313
93	-0.012789	11.506826	9.051953	-0.000837
94	-0.016813	10.786356	11.308693	-0.002122
95	-0.021182	18.241148	11.745391	-0.002575
96	-0.025923	19.752641	12.128504	-0.003089
97	-0.031007	21.320823	12.458031	-0.003667
98	-0.036455	22.944736	12.734894	-0.004313
99	-0.042124	19.353626	10.141575	-0.000837
100	-0.048452	13.890806	14.044635	-0.002122
101	-0.054999	14.764558	15.049253	-0.002575
102	-0.061739	15.584464	16.067016	-0.003089
103	-0.068694	16.409501	17.098715	-0.003667
104	-0.075889	17.219943	18.145131	-0.004313
105	-0.082154	14.439337	13.526343	-0.002122
106	-0.088154	14.439337	13.526343	-0.002122
107	-0.094376	16.363083	15.331271	-0.003089
108	-14.597461	60.281161	-27.170248	-0.002575
109	-44.282820	157.254499	-102.683182	-0.008692
11	-44.436537	168.241111	-111.235961	-0.009825
111	-44.185529	179.378290	-119.969699	-0.011051
112	-43.[illegible]	202.[illegible]	-137.854415	-0.013803
113	-43.[illegible]	213.193911	-146.936173	-0.015335
114	-43.474495	246.187154	-174.268097	-0.020604
115	-43.[illegible]	259.591712	-183.261045	-0.022596
116	-43.[illegible]	245.703005	-236.869665	-0.040242
117	-42.[illegible]	411.[illegible]	-338.549629	-0.061203

Beiträge zur Frequenz, Fortsetzung

ΔJK	ΔK	∂J	∂K
0.025059	-0.007757	0.003748	0.000051
0.028552	-0.007655	0.003881	-0.000139
0.030306	-0.007597	0.003779	-0.000259
0.032052	-0.007534	0.003532	-0.000397
0.035487	-0.007392	0.002487	-0.000731
0.037157	-0.007313	0.001627	-0.000928
0.038781	-0.007229	0.000497	-0.001141
0.040351	-0.007139	-0.000939	-0.001389
0.041856	-0.007043	-0.002719	-0.001654
0.043286	-0.006941	-0.004882	-0.001943
0.044630	-0.006834	-0.007472	-0.002257
0.045879	-0.006721	-0.010531	-0.002596
0.000013	-0.000008	0.000047	0.000029
0.000035	-0,000014	0.000131	0.000054
0.000047	-0.000017	0.000176	0.000066
0.000062	-0.000020	0.000233	0.000076
0.000080	-0.000023	0.000304	0.000089
0.000302	-0.000003	-0,000119	-0.000029
0.000330	-0.000004	-0,000153	-0.000029
0.000359	-0.000005	-0.000193	-0.000029
0.000417	-0.000008	-0.000289	-0.000026
0.000447	-0.000010	-0.000347	-0.000023
0.000478	-0.000012	-0.000410	-0.000019
0.000510	-0.000014	-0.000479	-0.000015
0.000302	-0.000003	0.000129	0.000051
0.000330	-0.000004	0.000168	0.000058
0.000358	-0.000005	0.000216	0.000065
0.000416	-0.000007	0.000337	0.000081
0.000446	-0.000008	0.000412	0.000091
0.000476	-0.000010	0.000499	0.000101
0.000507	-0.000012	0.000598	0.000111
0.000538	-0.000013	0.000710	0.000123
0,001198	0.000001	-0.000017	-0.000004
0.001619	0.000002	-0.000080	-0.000008
0.001721	0.000002	-0.000110	-0.000010
0.001820	0.000003	-0.000147	-0.000011
0.001917	0.000003	-0.000195	-0.000012
0.002012	0.000003	-0.000253	-0.000014
0.001204	-0.000004	0.000003	0.000014
0.001645	-0.000010	0.000015	0.000036
0.001756	-0.000012	0.000021	0.000044
0.001867	-0.000014	0.000029	0.000053
0.001979	-0.000017	0.000039	0.000063
0.002092	-0.000020	0.000051	0.000075
0.020095	-0.000002	-0.000003	0.000001
0.020095	-0.000002	-0.000003	0.000007
0.029746	-0.000003	-0.000004	0.000010
-0.003187	0.000502	-0.000989	-0.000308
-0.021789	0.008056	-0.007702	-0.001118
-0.023675	0.008053	-0.008967	-0.001215
-0.025630	0.008050	-0.010371	-0.001318
-0.029737	0.008041	-0.013615	-0.001528
-0.031882	0.008034	-0.015466	-0.001638
-0.038634	0.008001	-0.021973	-0.001981
-0.040974	0.007985	-0.024464	-0.002098
-0.111895	0.035766	-0.045691	-0.003850
-0.151991	0.036024	-0.085440	-0.005900

Liste der Rotationsübergänge, welche der Spezies $^{35}Cl-C\equiv C-CHD^{35}Cl$ zugeordnet werden, und welche durch die beiden Chlor - Quadrupole aufgespalten sind.
Die F - Niveau - Quantenzahlen sind nur insoweit angegeben, als es sich um nicht überlagerte Absorptionsbanden handelt.

		gem.	ber. (MHz)
11 2 1o	12 1 11	17476.8o	17482.54
		479.88	
		486.31	
		487.37	
19 3 17	2o 2 18	31678.42	31679.6o
		68o.79	
2o 3 18	21 2 19	29665.5o	29666.75
		668.oo	
24 3 22	25 2 23	21385.18	21386.91
		388.64	
25 3 24	26 2 24	1925o.85	19252.72
		254.59	
26 3 24	27 2 25	17o88.26	17o9o.28
		o92.31	
27 3 25	28 2 26	14896.26	14898.3o
		9oo.4o	
28 3 26	29 2 27	12673.37	12675.69
		678.o2	
29 3 27	3o 2 28	1o421.55	1o421.73
		426.14	
3o 3 28	31 2 29	8133.2o	8135.65
		138.o9	
22 2 19	23 2 22	27343.56	27344.64
		344.3o	
		344.97	
		345.72	
24 3 21	25 2 24	23827.69	23828.85
		828.35	
		829.32	
		83o.o5	

27 3 24	28 2 27	18668.4o	18669.78
		669.o9	
		67o.49	
		671.12	
28 3 25	29 2 28	16984.5o	16985.99
		985.22	
		986.78	
		987.47	
29 3 26	3o 2 29	15321.4o	15322.99
		322.12	
		323.92	
		324.52	
32 4 29	33 3 3o	35377.41	35377.9o
		378.4o	
34 4 31	35 3 32	31443.o4	31443.67
		444.27	
36 4 33	37 3 34	27456.79	27457.49
		458.19	
38 4 35	39 3 36	234o8.65	234o9.43
		41o.32	
39 4 36	4o 3 37	21358.34	21359.15
		36o.oo	
4o 4 37	41 3 38	19288.59	19289.51
		29o.42	
41 4 38	42 3 39	17198.o2	17199.o6
		2oo.1o	
42 4 39	43 3 4o	15o85.58	15o86.67
		o87.76	
47 5 43	48 4 44	35o8o.73	35o81.o9
		o81.45	
1o 1 9	1o o 1o		154o2.39
17/2 14/2 17/2 14/2		15395.6o	
23/2 2o/2 23/2 2o/2		396.24	
		397.35	
19/2 22/2 19/2 22/2		398.83	
21/2 24/2 21/2 24/2		399.3o	
17/2 16/2 17/2 16/2		4o5.2o	
23/2 22/2 23/2 22/2		4o5.72	
		4o6.29	
19/2 2o/2 19/2 2o/2		4o8.29	

11 1 10	11 o 11				15706.92
	19/2	16/2	19/2	16/2	15700.20
	25/2	22/2	25/2	22/2	700.75
					701.85
	21/2	24/2	21/2	24/2	703.32
	23/2	26/2	23/2	26/2	703.65
	19/2	18/2	19/2	18/2	709.98
	25/2	24/2	25/2	24/2	710.36
					711.23
	21/2	22/2	21/2	22/2	712.99
	23/2	24/2	23/2	24/2	713.51
12 1 11	12 o 12				16043.93
	21/2	18/2	21/2	18/2	16037.20
	27/2	24/2	27/2	24/2	037.72
					038.70
					039.09
	23/2	26/2	23/2	26/2	040.21
	25/2	28/2	25/2	28/2	040.51
	21/2	20/2	21/2	20/2	047.21
	27/2	26/2	27/2	26/2	047.54
					048.56
					049.21
	23/2	24/2	23/2	24/2	050.04
	25/2	26/2	25/2	26/2	050.48
13 1 12	13 o 13				16414.46
	29/2	26/2	29/2	26/2	16408.17
					409.10
					409.61
					410.78
					418.18
					419.12
					419.75
	25/2	26/2	25/2	26/2	420.69
	27/2	28/2	27/2	28/2	420.89

14 1 13	14 o 14			16819.7o
	25/2 22/2 25/2 22/2		16813.o4	
	31/2 28/2 31/2 28/2		813.35	
			814.24	
			814.82	
			815.94	
			823.59	
			824.58	
			825.13	
	27/2 28/2 27/2 28/2		825.97	
	29/2 3o/2 29/2 3o/2		826.32	
15 1 14	15 o 15			17261.12
	27/2 24/2 27/2 24/2		17254.4o	
	33/2 3o/2 33/2 3o/2		254.72	
			255.56	
			256.18	
			257.18	
			264.97	
			265.85	
			266.7o	
	31/2 32/2 31/2 32/2		267.8o	
16 1 15	16 o 16	17734.35		17739.94
		734.99		
		735.88		
		743.81		
		744.96		
		745.63		
17 1 16	17 o 17	18251.99		18257.75
		252.75		
		253.51		
		261.87		
		262.82		
		263.58		
18 1 17	18 o 18	188o9.o1		18815.81
		8o9.96		
		81o.67		
		811.62		
		82o.o3		
		82o.93		
		821.71		
		822.58		

19 1 18	19 o 19	19408.60	19415.61
		409.60	
		410.36	
		411.34	
		419.92	
		420.80	
		421.68	
		422.54	
21 1 20	21 o 21	20739.21	20746.30
		739.95	
		740.93	
		741.73	
		750.80	
		751.71	
		752.65	
		753.44	
22 1 21	22 o 22	21472.60	21479.82
		473.33	
		474.34	
		475.88	
		484.46	
		485.47	
		486.22	
		486.88	
23 1 22	23 o 23	22253.17	22260.51
		253.93	
		254.95	
		255.73	
		265.25	
		266.04	
		267.05	
		267.85	
24 1 23	24 o 24	23082.26	23089.66
		082.97	
		084.05	
		084.78	
		094.52	
		095.27	
		096.32	
		097.08	

25 1 24	25 o 25	23960.82	23968.36
		961.54	
		962.68	
		963.40	
		973.31	
		974.06	
		975.16	
		975.90	
26 1 25	26 o 26	24889.80	24897.44
		890.53	
		891.56	
		892.40	
		902.55	
		903.25	
		904.35	
		905.05	
27 1 26	27 o 27	25869.97	25877.72
		870.65	
		871.85	
		872.54	
		882.86	
		883.60	
		884.76	
		885.42	
28 1 27	28 o 28	26901.87	26909.79
		902.61	
		903.80	
		904.52	
		915.07	
		915.81	
		916.95	
		917.71	
29 1 28	29 o 29	27986.19	27994.17
		986.87	
		988.15	
		988.70	
		999.54	
		28000.23	
		001.46	
		002.14	

3o 1 29	3o o 3o	29122.82	2913o.94
		123.52	
		124.81	
		125.49	
		136.42	
		137.o7	
		138.35	
		139.o3	
31 1 3o	31 o 31	3o311.99	3o32o.13
		312.61	
		313.96	
		314.63	
		325.65	
		326.31	
		327.61	
		328.3o	
32 1 31	32 o 32	31553.29	31561.53
		553.93	
		555.3o	
		555.92	
		567.o8	
		567.78	
		569.1o	
		569.78	
34 1 33	34 o 34	3419o.28	34198.63
		19o.93	
		192.3o	
		192.92	
		2o4.27	
		2o4.97	
		2o6.35	
		2o7.o5	
24 2 22	24 1 23	36426.91	26428.91
		43o.91	
25 2 23	25 1 24	36172.42	36174.11
		175.8o	
27 2 25	27 1 26	35723.23	35724.51
		725.8o	

29 2 27	29 1 28	35371.46	35372.37
		373.27	
31 2 29	31 1 3o	35137.66	35138.11
		138.55	
32 2 3o	32 1 31	35o7o.66	35o7o.94
		o71.22	
35 2 33	35 1 34	35o96.1o	35o96.45
		o96.81	
36 2 34	36 1 35	35186.52	35187.o6
		187.61	
37 2 35	37 1 36	35321.25	35322.o2
		322.79	
38 2 36	38 1 37	355o1.98	355o2.93
		5o3.89	
16 o 16	15 1 15	18592.55	18596.99
		593.37	
		593.99	
		594.25	
		599.5o	
		599.93	
		6oo.51	
24 1 23	23 2 22	1o277.92	1o282.o3
		286.11	
25 1 24	24 2 23	12728.13	12732.99
		728.61	
		729.o6	
		729.52	
		736.43	
		736.95	
		737.33	
		737.87	
26 1 25	25 2 24	15197.93	152o2.76
		198.39	
		198.83	
		199.3o	
		2o6.66	
		2o7.o4	
		2o7.33	

28 1 27	27 2 26	2o19o.71	2o195.19
		191.58	
		195.21	
		198.45	
		199.22	
		2oo.o2	
29 1 28	28 2 27	22711.9o	22716.64
		712.4o	
		712.84	
		713.32	
		72o.o1	
		72o.34	
		72o.97	
		721.28	
32 1 31	31 2 3o	3o364.99	3o369.54
		365.26	
		365.88	
		366.21	
		372.77	
		373.45	
		373.68	
		374.o4	
4o 2 38	39 3 37	1393o.49	13934.23
		93o.8o	
		931.24	
		931.52	
		937.8o	
46 2 44	45 3 43	3oo65.86	3oo69.82
		o66.79	
		o72.84	
		o73.77	

Ergebnisse der Anpassungsrechnung, HD 37 - Acetylen

N	J	KP	KD	J*	KP*	KD*	NUE(CALC.)	NUE(EXP.)	CALC.-EXP.	STAND.DEV.	T-WERT
1	22	0	22	21	1	21	30.918694	30.918800	-0.000106	0.000023	-0.028395
2	32	1	31	31	2	30	29.188504	29.188477	0.000027	0.000041	0.007245
3	25	3	23	26	2	24	19.572456	19.572440	0.000016	0.000033	0.004268
4	26	3	24	27	2	25	17.465128	17.465070	0.000058	0.000032	0.015678
5	28	3	25	29	2	28	17.276195	17.276230	-0.000035	0.000029	-0.009406
6	29	3	26	30	2	29	15.645362	15.645300	0.000062	0.000029	0.016754
7	30	3	27	31	2	30	14.035669	14.035590	0.000079	0.000030	0.021115
8	33	4	29	34	3	32	34.200908	34.200833	0.000075	0.000038	0.020051
9	36	4	32	37	3	35	28.722605	28.722620	-0.000015	0.000027	-0.004019
10	37	4	33	38	3	36	26.901687	26.901867	-0.000180	0.000024	-0.048238
11	38	4	34	39	3	37	25.084264	25.084480	-0.000216	0.000022	-0.058006
12	41	4	37	42	3	40	19.659400	19.659512	-0.000112	0.000027	-0.030201
13	42	4	38	43	3	41	17.862668	17.862690	-0.000022	0.000032	-0.005928
14	43	4	39	44	3	42	16.072970	16.072970	0.000097	0.000038	0.026131
15	44	4	40	45	3	43	14.291497	14.291400	0.000097	0.000045	0.026151
16	35	4	32	36	3	33	29.817431	29.817317	0.000114	0.000030	0.030526
17	36	4	33	37	3	34	27.866872	27.866840	0.000032	0.000027	0.008504
18	38	4	35	39	3	36	23.920961	23.920988	-0.000027	0.000026	-0.007258
19	40	4	37	41	3	38	19.907137	19.907200	-0.000063	0.000031	-0.017015
20	41	4	38	42	3	39	17.871526	17.871480	0.000046	0.000036	0.012323
21	43	4	40	44	3	41	13.736153	13.736180	-0.000027	0.000051	-0.007335
22	48	5	43	49	4	46	33.966818	33.966750	0.000068	0.000060	0.018205
23	16	1	15	16	0	16	17.448940	17.448920	0.000020	0.000022	0.005372
24	23	1	22	23	0	23	21.819648	21.819664	-0.000016	0.000031	-0.004372
25	24	1	23	24	0	24	22.620944	22.620939	0.000006	0.000031	0.001478
26	25	1	24	25	0	25	23.470029	23.470032	-0.000003	0.000031	-0.000839
27	26	1	25	26	0	26	24.367833	24.367821	0.000012	0.000031	0.003198
28	27	1	26	27	0	27	25.315145	25.315125	0.000020	0.000030	0.005443
29	32	1	31	32	0	32	30.809556	30.809505	0.000051	0.000037	0.013770
30	33	1	32	33	0	33	32.060258	32.060370	-0.000112	0.000044	-0.030184
31	34	1	33	34	0	34	33.360647	33.360606	0.000041	0.000054	0.011136
32	26	2	24	26	1	25	35.549003	35.549190	-0.000187	0.000023	-0.050150

33	28	2	26	28	1	27	35.142584	35.142525	0.000059	0.000023	0.015749
34	29	2	27	29	1	28	34.976410	34.976370	0.000040	0.000023	0.010726
35	31	2	29	31	1	30	34.730216	34.730184	0.000032	0.000025	0.008670
36	32	2	30	32	1	31	34.654779	34.654783	-0.000004	0.000026	-0.001150
37	33	2	31	33	1	32	34.614016	34.614001	0.000015	0.000028	0.004046
38	34	2	32	34	1	33	34.609985	34.609934	0.000051	0.000029	0.013798
39	36	2	34	36	1	35	34.719871	34.719850	0.000021	0.000033	0.005655
40	38	2	36	38	1	37	34.999009	34.999077	-0.000068	0.000038	-0.018301
41	12	0	12	11	0	11	21.827817	21.827858	-0.000041	0.000015	-0.010939
42	16	0	16	15	0	15	29.063603	29.063667	-0.000064	0.000017	-0.017066
43	17	0	17	16	0	16	30.867731	30.867688	0.000043	0.000018	0.011526
44	18	0	18	17	0	17	32.669755	32.669750	0.000005	0.000018	0.001379
45	11	1	11	10	1	10	19.764510	19.764488	0.000022	0.000014	0.005895
46	12	1	12	11	1	11	21.559670	21.559608	0.000062	0.000015	0.016560
47	13	1	13	12	1	12	23.354423	23.354468	-0.000045	0.000016	-0.012055
48	14	1	14	13	1	13	25.148743	25.148750	-0.000007	0.000016	-0.001937
49	16	1	16	15	1	15	28.735976	28.736140	-0.000164	0.000017	-0.043937
50	17	1	17	16	1	16	30.528843	30.528799	0.000044	0.000018	0.011718
51	18	1	18	17	1	17	32.321178	32.321100	0.000078	0.000018	0.021076
52	19	1	19	18	1	18	34.112964	34.112920	0.000044	0.000018	0.011957
53	13	1	12	12	1	11	23.998223	23.998229	-0.000006	0.000015	-0.001574
54	15	1	14	14	1	13	27.684683	27.684680	0.000003	0.000017	0.000878
55	16	1	15	15	1	14	29.527098	29.527032	-0.000034	0.000017	-0.009249
56	18	1	17	17	1	16	33.209540	33.209492	0.000048	0.000018	0.012949
57	19	1	18	18	1	17	35.049661	35.049580	0.000081	0.000018	0.021803
58	20	1	19	19	1	18	36.888940	36.888900	0.000040	0.000019	0.010802
59	18	2	16	17	2	15	32.905086	32.905240	-0.000154	0.000017	-0.041297
60	19	2	17	18	2	16	34.744811	34.744810	0.000001	0.000018	0.000221
61	20	2	18	19	2	18	36.413368	36.413260	0.000108	0.000019	0.028981

SUM OF SQUARED EFFECTS .338378E-06
STANDARD DEVIATION 0.000179

Ergebnisse der Anpassungsrechnung, HD 37 - Methyl

N	J	KP	KO	J*	KP*	KO*	NUE(CALC.)	NUE(EXP.)	CALC.-EXP.	STAND.DEV.	T-WERT
1	21	3	19	22	2	20	28.714833	28.714738	0.000095	0.000040	0.022298
2	23	3	21	24	2	22	24.711311	24.711219	0.000092	0.000040	0.021550
3	24	3	22	25	2	23	22.674784	22.674633	0.000151	0.000041	0.035432
4	26	3	24	27	2	25	18.525605	18.525550	0.000055	0.000046	0.012803
5	22	3	19	23	2	22	28.329793	28.329710	0.000083	0.000040	0.019434
6	25	3	22	26	2	25	23.192497	23.192530	-0.000033	0.000037	-0.007661
7	26	3	23	27	2	26	21.507587	21.507460	0.000127	0.000036	0.029671
8	34	4	31	35	3	32	33.128202	33.128229	-0.000027	0.000036	-0.006305
9	35	4	32	36	3	33	31.205554	31.205600	-0.000046	0.000035	-0.010707
10	36	4	33	37	3	34	29.270369	29.270379	-0.000010	0.000034	-0.002229
11	41	4	38	42	3	39	19.367129	19.367360	-0.000231	0.000055	-0.054054
12	42	4	39	43	3	40	17.332532	17.332740	-0.000208	0.000061	-0.048788
13	33	4	29	34	3	32	35.520820	35.521060	-0.000240	0.000044	-0.056203
14	34	4	30	35	3	33	33.699026	33.699020	0.000006	0.000040	0.001405
15	35	4	31	36	3	34	31.878913	31.879029	-0.000116	0.000036	-0.027183
16	36	4	32	37	3	35	30.060910	30.060832	0.000078	0.000032	0.018206
17	37	4	33	38	3	36	28.245490	28.245435	0.000055	0.000030	0.012793
18	39	4	35	40	3	38	24.624522	24.624580	-0.000058	0.000030	-0.013638
19	40	4	36	41	3	39	22.820159	22.820160	-0.000001	0.000033	-0.000256
20	43	4	39	44	3	42	17.439734	17.439750	-0.000016	0.000051	-0.003754
21	44	4	40	45	3	43	15.659735	15.659680	0.000055	0.000060	0.012902
22	45	4	41	46	3	44	13.887909	13.887960	-0.000051	0.000070	-0.012054
23	48	5	44	49	4	45	35.477818	35.477550	0.000268	0.000089	0.062832
24	21	1	20	21	0	21	20.358836	20.359065	-0.000229	0.000032	-0.053624
25	22	1	21	22	0	22	21.049996	21.050140	-0.000144	0.000034	-0.033644
26	22	1	22	23	0	23	21.785432	21.785216	0.000216	0.000036	0.050492
27	24	1	23	24	0	24	22.566298	22.566300	-0.000002	0.000037	-0.000467
28	25	1	24	25	0	25	23.393659	23.393770	-0.000111	0.000039	-0.025980
29	26	1	25	26	0	26	24.268466	24.268590	-0.000124	0.000041	-0.029110
30	29	1	28	29	0	29	27.184987	27.184927	0.000060	0.000053	0.014075
31	31	1	30	31	0	31	29.377299	29.377118	0.000181	0.000069	0.042485
32	24	2	22	24	1	23	36.538195	36.538140	0.000055	0.000035	0.012862

Ergebnisse der Anpassungsrechnung, Fortsetzung HD 37 - Methyl

33	28	2	26	28	1	27	35.615153	35.615110	0.000043	0.000031	0.000981
34	30	2	28	30	1	29	35.287506	35.287580	0.000006	0.000031	0.001455
35	32	2	30	32	1	31	35.074509	35.074540	-0.000031	0.000033	-0.007230
36	33	2	31	33	1	32	35.016376	35.016435	-0.000059	0.000034	-0.013763
37	34	2	32	34	1	33	34.993255	34.993303	-0.000048	0.000036	-0.011270
38	35	2	33	35	1	34	35.007089	35.007143	-0.000054	0.000037	-0.012564
39	36	2	34	36	1	35	35.059731	35.059774	-0.000043	0.000039	-0.010185
40	37	2	35	37	1	36	35.152941	35.152936	0.000005	0.000041	0.001225
41	38	2	36	38	1	37	35.288399	35.288358	0.000041	0.000043	0.009490
42	39	2	37	39	1	38	35.467698	35.467547	0.000151	0.000045	0.035291
43	11	0	11	10	0	10	19.937320	19.937310	0.000010	0.000023	0.002321
44	17	0	17	16	0	16	30.751358	30.751580	-0.000222	0.000030	-0.052023
45	19	0	19	18	0	18	34.340894	34.340750	0.000144	0.000032	0.033805
46	11	1	11	10	1	10	19.691425	19.691464	-0.000039	0.000022	-0.009177
47	12	1	12	11	1	11	21.480015	21.480093	-0.000078	0.000024	-0.018174
48	14	1	14	13	1	13	25.056007	25.056057	-0.000050	0.000025	-0.011752
49	16	1	16	15	1	15	28.630240	28.630264	-0.000024	0.000029	-0.005518
50	17	1	17	16	1	16	30.416639	30.416725	-0.000086	0.000030	-0.020104
51	18	1	18	17	1	17	32.202531	32.202520	0.000011	0.000030	0.002463
52	19	1	19	18	1	18	33.987895	33.987810	0.000085	0.000031	0.019872
53	11	1	10	10	1	9	20.226045	20.225970	0.000075	0.000022	0.017596
54	16	1	15	15	1	14	29.406114	29.406051	0.000063	0.000028	0.014878
55	17	1	16	16	1	15	31.240388	31.240400	-0.000012	0.000029	-0.002869
56	18	1	17	17	1	16	33.073968	33.073911	0.000057	0.000030	0.013432
57	19	1	18	18	1	17	34.906805	34.906800	0.000005	0.000031	0.001090
58	18	2	17	17	2	16	32.650230	32.650230	0.000000	0.000030	0.000076
59	49	2	47	48	3	46	35.013280	35.013370	-0.000090	0.000112	-0.021139

SUM OF SQUARED DEFECTS 0.66923E-06
STANDARD DEVIATION 0.000115

Ergebnisse der Anpassungsrechnung, HD 35/35 1.Schwingung

N	J	KP	KD	J*	KP*	KD*	NUE(CALC.)	NUE(EXP.)	CALC.-EXP.	STAND.DEV.	T-WERT
1	22	3	19	23	2	22	27.512671	27.512510	0.000161	0.000027	0.048302
2	25	3	22	26	2	25	22.261874	22.261860	0.000014	0.000024	0.004194
3	29	3	26	30	2	29	15.505485	15.505480	0.000005	0.000025	0.001536
4	24	3	22	25	2	23	21.443642	21.443520	0.000122	0.000026	0.036498
5	27	3	25	28	2	26	14.902279	14.902400	-0.000121	0.000027	-0.036335
6	33	4	30	34	3	31	33.564531	33.564570	-0.000039	0.000027	-0.011693
7	34	4	31	35	3	32	31.580122	31.580080	0.000042	0.000025	0.012727
8	36	4	33	37	3	34	27.568622	27.568590	0.000032	0.000022	0.009481
9	39	4	36	40	3	37	21.425613	21.425630	-0.000017	0.000024	-0.004964
10	40	4	37	41	3	38	19.338967	19.338930	0.000037	0.000026	0.011057
11	41	4	38	42	3	39	17.230440	17.230410	0.000030	0.000028	0.009088
12	42	4	39	43	3	40	15.098555	15.098560	-0.000005	0.000031	-0.001486
13	33	4	29	34	3	32	34.159353	34.159550	-0.000197	0.000028	-0.058914
14	34	4	30	35	3	33	32.285085	32.285040	0.000045	0.000025	0.013473
15	36	4	32	37	3	35	28.544196	28.544140	0.000056	0.000021	0.016820
16	40	4	36	41	3	39	21.110090	21.110230	-0.000140	0.000021	-0.042070
17	41	4	37	42	3	40	19.265724	19.265700	0.000024	0.000024	0.007160
18	42	4	38	43	3	41	17.428719	17.428760	-0.000041	0.000029	-0.012429
19	43	4	39	44	3	42	15.600033	15.600044	-0.000011	0.000034	-0.003411
20	44	4	40	45	3	43	13.780695	13.780660	0.000035	0.000040	0.010474
21	48	5	43	49	4	46	33.616610	33.616570	0.000040	0.000052	0.012065
22	14	1	13	14	0	14	16.946315	16.946340	-0.000025	0.000012	-0.007538
23	15	1	14	15	0	15	17.399898	17.399760	0.000138	0.000013	0.041493
24	16	1	15	16	0	16	17.892122	17.892060	0.000062	0.000014	0.018720
25	17	1	16	17	0	17	18.424448	18.424434	0.000014	0.000015	0.004208
26	18	1	17	18	0	18	18.998361	18.998374	-0.000013	0.000015	-0.004014
27	19	1	18	19	0	19	19.615352	19.615339	0.000013	0.000016	0.003986
28	20	1	19	20	0	20	20.276903	20.277000	-0.000097	0.000017	-0.029206
29	21	1	20	21	0	21	20.984457	20.984564	-0.000107	0.000018	-0.032029
30	22	1	21	22	0	22	21.739406	21.739422	-0.000016	0.000018	-0.004837
31	23	1	22	23	0	23	22.543060	22.543113	-0.000053	0.000019	-0.016008
32	24	1	23	24	0	24	23.396626	23.396637	-0.000011	0.000019	-0.003154

Ergebnisse der Anpassungsrechnung, Fortsetzung HD 35/35 1.Schwingung

33	25	1	24	25	0	25	24.301187	24.301214	-0.000027	0.000019	-0.008007
34	26	1	25	26	0	26	25.257676	25.257600	0.000076	0.000020	0.022738
35	28	1	27	28	0	28	27.329292	27.329299	-0.000007	0.000024	-0.002080
36	29	1	28	29	0	29	28.445357	28.445357	0.0	0.000027	0.000025
37	30	1	29	30	0	30	29.615191	29.615171	0.000020	0.000032	0.006130
38	31	1	30	31	0	31	30.838707	30.838722	-0.000015	0.000039	-0.004504
39	24	2	22	24	1	23	36.493443	36.493520	-0.000077	0.000020	-0.023068
40	28	2	26	28	1	27	35.611760	35.611800	-0.000040	0.000019	-0.011872
41	29	2	27	29	1	28	35.455663	35.455670	-0.000007	0.000019	-0.001965
42	30	2	28	30	1	29	35.330533	35.330520	0.000013	0.000019	0.003760
43	32	2	30	32	1	31	35.182917	35.182910	0.000007	0.000021	0.002133
44	33	2	31	33	1	32	35.165010	35.165010	0.000039	0.000022	0.011708
45	35	2	33	35	1	34	35.251951	35.251980	-0.000029	0.000024	-0.008624
46	36	2	34	36	1	35	35.360712	35.360680	0.000032	0.000025	0.009675
47	37	2	35	37	1	36	35.515508	35.515564	-0.000056	0.000026	-0.016727
48	38	2	36	38	1	37	35.718091	35.718067	0.000024	0.000027	0.007266
49	40	2	38	40	1	39	36.273186	36.273120	0.000066	0.000031	0.019767
50	15	0	15	14	0	14	27.949710	27.949720	-0.000010	0.000014	-0.002924
51	16	0	16	15	0	15	29.800974	29.800890	0.000084	0.000015	0.025295
52	17	0	17	16	0	16	31.650033	31.650000	0.000033	0.000015	0.009989
53	18	0	18	17	0	17	33.496805	33.496833	-0.000028	0.000015	-0.008513
54	19	0	19	18	0	18	35.341221	35.341324	-0.000103	0.000016	-0.030914
55	11	1	11	10	1	10	20.261410	20.261310	0.000100	0.000012	0.029939
56	15	1	15	14	1	14	27.619380	27.619378	0.000002	0.000014	0.000726
57	17	1	17	16	1	16	31.295315	31.295216	0.000099	0.000015	0.029559
58	18	1	18	17	1	17	33.132431	33.132490	-0.000059	0.000015	-0.017773
59	12	1	11	11	1	10	22.729670	22.729790	-0.000120	0.000012	-0.035824
60	13	1	12	12	1	11	24.621476	24.621514	-0.000038	0.000013	-0.011335
61	15	1	14	14	1	13	28.403294	28.403273	0.000021	0.000014	0.006257
62	16	1	15	15	1	14	30.293198	30.293240	-0.000042	0.000014	-0.012460
63	17	1	16	16	1	15	32.182359	32.182342	0.000017	0.000015	0.005065
64	18	1	17	17	1	16	34.070717	34.070610	0.000107	0.000015	0.032165
65	19	1	18	18	1	17	35.958213	35.958220	-0.000007	0.000015	-0.002240
66	16	2	15	15	2	14	29.885312	29.885450	-0.000138	0.000014	-0.041492
67	17	2	16	16	2	15	31.750511	31.750600	-0.000089	0.000014	-0.026812

68	18	2	17	17	2	16	33.615235	33.615210	0.000025	0.000015	0.007364
69	11	2	9	10	2	8	20.585394	20.585300	0.000094	0.000011	0.028172
70	12	2	10	11	2	9	22.462184	22.462070	0.000114	0.000012	0.034303
71	13	2	11	12	2	10	24.340348	24.340240	0.000108	0.000012	0.032262
72	16	2	14	15	2	13	29.983971	29.983980	-0.000009	0.000014	-0.002695
73	17	2	15	16	2	14	31.868474	31.868610	-0.000136	0.000014	-0.040752
74	18	2	16	17	2	15	33.754719	33.754670	0.000049	0.000015	0.014824
75	19	0	19	18	1	18	25.285440	25.285430	0.000010	0.000017	0.003116
76	28	1	27	27	2	26	20.409087	20.409060	0.000027	0.000028	0.008051
77	32	1	31	31	2	30	30.659786	30.659780	0.000006	0.000029	0.001808
78	44	2	42	43	3	41	24.990091	24.990100	-0.000009	0.000062	-0.002686

SUM OF SQUARED DEFECTS 0.36226E-06
STANDARD DEVIATION 0.000072

Tabelle

Folgende Spezies wurden gefunden, bei denen nur die Zuordnung von jeweils drei R-Zweigen gelang:

1. Es wurden 16 Rotationsübergänge vermessen. Die Anpassung der Rotationskonstanten ergibt (in MHz)

A	14872.8	7.9
B	958.129	.002
C	907.471	.002

mit einem Standardfehler von 74 kHz.

13 1 13	12 1 12	23 910.53
15 1 15	14 1 14	27 584.04
16 1 16	15 1 15	29 420.17
17 1 17	16 1 16	31 255.6
18 1 18	17 1 17	33 090.45
19 1 19	18 1 18	34 924.5
15 1 14	14 1 13	28 342.12
16 1 15	15 1 14	30 228.20
17 1 16	16 1 15	32 113.5
18 1 17	17 1 17	33 998.07
12 0 12	11 0 11	22 346.66
13 0 13	12 0 12	24 201.25
15 0 15	14 0 14	27 905.31
16 0 16	15 0 15	29 754.1
17 0 17	16 0 16	31 601.1

2. Es wurden 13 Rotationsübergänge vermessen. Die Anpassung der Rotationskonstanten ergibt (in MHz)

A	14992.7	7.9
B	963.686	.002
C	910.015	.001

mit einem Standardfehler von 66 kHz.

15 1 15	14 1 14	27 680.9
16 1 16	15 1 15	29 523.24
17 1 17	16 1 16	31 364.67
18 1 18	17 1 17	33 205.77
19 1 19	18 1 18	35 046.23
15 1 14	14 1 13	28 483.93
16 1 15	15 1 14	30 379.02
17 1 16	16 1 15	32 273.45
18 1 17	17 1 16	34 167.02
15 0 15	14 0 14	28 018.11
16 0 16	15 0 15	29 873.41
18 0 18	17 0 17	33 577.09
19 0 19	18 0 18	35 425.21

3. Es wurden 10 Rotationsübergänge vermessen. Die Anpassung der Rotationskonstanten ergibt (in MHz)

A	14887.70	18.5
B	957.70	.003
C	906.681	.003

mit einem Standardfehler von 103 kHz.

15 1 15	14 1 14	27 563.23
16 1 16	15 1 15	29 397.9
17 1 17	16 1 16	31 232.02
18 1 18	17 1 17	33 065.35
19 1 19	18 1 18	34 898.2
15 1 14	14 1 13	28 327.58
16 1 15	15 1 14	30 212.55
18 1 17	17 1 16	33 980.48
15 0 15	14 0 14	27 886.56
16 0 16	15 0 15	29 734.29

Bei allen drei Spezies wurden die Zentrifugalverzerrungsparameter mit dem gleichen Wert fest in der Anpassung angenommen (in kHz):

ΔJ .157, ΔJK -12.2, ΔK 936.0, ∂J 0.0236, ∂K -6.0

Tabelle

Korrelationen bei der Bestimmung der Strukturparameter.

r_o-Struktur I, Anpassung an Rotationskonstanten

C-C	≡C-Cl	C-Cl	∢C-C-Cl	C-H	αC-C-H	δC-C-H
1.000						
-.935	1.000					
-.876	.650	1.000				
-.971	.824	.966	1.000			
-.842	.731	.798	.847	1.000		
-.784	.608	.835	.833	.885	1.000	
.196	-.040	-.351	-.274	-.640	-.449	1.000

r_o-Struktur II, Anpassung an Differenzen von Rot.-Konst.

C-C	≡C-Cl	C-Cl	∢C-C-Cl	αC-C-H	δC-C-H	C-H
1.000						
-.944	1.000					
-.922	.796	1.000				
-.961	.853	.972	1.000			
-.840	.752	.907	.916	1.000		
-.025	.050	.030	-.024	.133	1.000	
-.379	.478	.325	.286	.158	-.589	1.000

r_o-Struktur III, Anpassung an Differenzen von Rot.-Konstanten, anstelle des C-H - Abstandes wird der Winkel C≡C-C - in der Ebene angepasst

C-C	≡C-Cl	Cl-C	∢C-C-Cl	αC-C-H	δC-C-H	∢C≡C-C
1.000						
-.994	1.000					
-.989	.978	1.000				
.497	-.493	-.593	1.000			
-.990	.982	.993	-.532	1.000		
.917	-.896	-.952	.713	-.931	1.000	
-.964	.954	.989	-.704	.972	-.972	1.000

Tabelle

Die mit dem Rechenprogramm KREQT bestimmten Kraitchman-Koordinaten für die isotopierten Atome. Die in Klammern gesetzten Werte wurden aus negativen Abstandsquadraten errechnet. In der ersten Zeile steht jeweils die Mutterspezies, darunter in der ersten Spalte das isotopierte Atom, dann die Koordinaten x, y und z im Hauptachsensystem der Mutterspezies. In der letzten Spalte steht der Abstand zum Schwerpunkt. M steht für Methyl, A für Acetylen.

Dichlorpropin-HH35-35				
D	1.6346	1.5474	.8911	2.4209
C137-A	2.5144	.4563	(.0246)	2.5554
C137-M	2.7103	.2283	(.0204)	2.7198
Dichlorpropin-HD35-35				
H	1.6298	1.5636	.8073	2.3985
C137-A	2.4964	.4841	(.0313)	2.5427
C137-M	2.7266	.2285	(.0194)	2.7361
Dichlorpropin-HH37A				
D	1.5806	1.5631	.8906	2.3947
C135-A	2.4707	.4370	(.0233)	2.5090
Dichlorpropin-HH37M				
D	1.6875	1.5475	.8911	2.4570
C135-M	2.6616	.2178	(.0194)	2.6704
Dichlorpropin-HD37A				
H	1.5761	1.5798	.8070	2.3730
C135-A	2.4537	.4639	(.0295)	2.4969
Dichlorpropin-HD37M				
H	1.6826	1.5635	.8075	2.4347
C135-M	2.6780	.2179	(.0185)	2.6868

Rechenprogramme

MODEL Autor: Typke, Botskor
Berechnung der Rotationskonstanten aus der eingegebenen Molekülstruktur. Berechnung der Quadrupolkopplungskonstanten im Hauptträgheitssystem.

VTQZ Autor: Typke, Günther, Gebhardt
Berechnung des zentrifugalverzerrten Rotationsspektrums und der Quadrupol-bedingten Aufspaltungen.

VT 21, VT 28 Autor: Typke
Anpassung der Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungsparameter an das gemessene Spektrum.

MWSTR Autor: Typke
Strukturanpassung an Rotationskonstanten oder an Differenzen von Rotationskonstanten.

KREQT Autor: Rudolph, Typke
Berechnung der r_s-Koordinaten nach Kraitchman

NCA Autor: Christen
Berechnung von Normalkoordinaten, Schwingungsamplituden und Trägheitsmomentkorrekturen aus Schwingungsfrequenzen und Zentrifugalverzerrungskonstanten aus einem angepassten Kraftfeld

MADJ Autor: Christen, Günther
Berechnung der r_z-Rotationskonstanten aus gemessenen Rotationskonstanten und Trägheitsmomentkorrekturen

Literaturverzeichnis

1 W. Zeil und H.D. Kamphusmann, 1970, unveröffentlicht

2 F. Gleisberg, Dissertation Universität Ulm 1976

3 H. Günther, Dissertation Universität Tübingen 1975

4 H. Günther, F. Gleisberg, D. Christen und W. Zeil Vortrag TS 11, 31. Symposium Mol.Spectroscopy Ohio State University 1976

5 F. Wille und L. Saffer, Annalen 568,34(1950)

6 W. Zeil und G. Kremer, Diplomarbeit G. Kremer 1976 unveröffentlicht

7 J. Cologne und R. Gelin, Bull.Soc.Chim.France 21, 208(1954)

8 W. Zeil und K. Steingross, 1968, unveröffentlicht

9 W. Zeil und R. Wagner, 1976, unveröffentlicht

10 W. Zeil und W. Degen, 1976, unveröffentlicht

11 H.D. Kamphusmann, Dissertation Universität Ulm 1970

12 J.K.G. Watson, J.Chem.Phys.46,1935(1967)

13 H.D. Rudolph, Z. Naturforschung 21a,1720(1966)

14 V. Typke, Dissertation Ulm 1974

15 $Cl-C\equiv C-CH_3$, C.C. Costain, J.Chem.Phys.23,2037(1955) Abstand C≡C 1.206 Å

16 $H-C\equiv C-CH_2Cl$, W. Zeil und G. Kremer, 1976, unveröffentlicht, Abstand C≡C 1.203 Å

17 $Cl-C\equiv C-CH_2F$, loc.cit.1, Abstand C≡C 1.201 Å

18 J. Kraitchman, Am.J.Phys.21,17(1953)

19 V.W. Laurie, D.R. Herschbach, J.Chem.Phys.37,1668(1962)

20 D. Christen, F. Gleisberg, G. Kremer und W. Zeil J.Mol.Spectroscopy 70,179(1978)

21 D. Christen, persönliche Mitteilung

22 D.C. McKean, Spectrochimica Acta A, 29,1559(1973)

23 R.A. Nyquist, T.L. Reder, F.F. Stec, G.J. Kallos, Spectrochimica Acta A, 27,897(1971)

Lebenslauf

Ich, Georg Friedrich Kremer, wurde am 14. Juli 1947 als Sohn des Heinrich Kremer und dessen Ehefrau Else, geb. Brecke, in Stuttgart geboren. Nach Besuch der Volksschule von 1955 bis 1959 besuchte ich ein Jahr das Karls-Gymnasium in Stuttgart, bis meine Familie nach Rottenburg am Neckar umzog. Von 1960 bis zum Abitur 1967 besuchte ich dort das Eugen-Bolz-Gymnasium. Vom Herbst 1967 bis 1972 studierte ich an der Universität Stuttgart Chemie.
Von Oktober 1968 bis März 1970 leistete ich meinen Ersatzdienst als Pfleger in einem Alterskrankenhaus der Stadt Stuttgart. Nach dem Vordiplom in Stuttgart wechselte ich im Jahr 1972 an die Universität Tübingen. Dort erhielt ich im Frühjahr 1976 mit einer Arbeit über 1.3-D_2-Propargylchlorid das Diplom. Vom Frühjahr 1976 an fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Zeil meine Dissertation über das Thema "Neuere molekülphysikalische Untersuchungen am 1.3-Dichlorpropin" am Institut für physikalische und theoretische Chemie der Universität Tübingen.
Meine akademischen Lehrer waren die Professoren
Dr. W. Allenstein, Dr. E. Bayer, Dr. H. Bredereck,
Dr. K. Dialer, Dr. E. Fluck, Dr. Th. Förster, Dr. J. Goubeau,
Dr. K. Kirchner, Dr. H. Krebs, Dr. E. Lindner, Dr. E. Müller,
Dr. H. Oberhammer, Dr. W. Rüdorff, Dr. J. Strähle,
Dr. W. Zeil.

Offsetdruck Spengler
Lessingstraße 4 · 7401 Neustetten 1
Telefon (07472) 22145